

Bibliothek der
Technischen Hochschule
Braunschweig

Ja

294

(Beih. N.F. 1/2)

UB Braunschweig

84



10263-153-9

Ja 294 (Beih. N.F. 1/2)

BEIHEFTE DER „PHARMAZIE“

[N.F.]

HEFT 1

A. L. KURSANOW

SYNTHESE UND UMWANDLUNG
DER GERBSTOFFE
IN DER TEEPLANZE

54.058



VEB VERLAG VOLK UND GESUNDHEIT BERLIN

1954

Russischer Originaltitel

А. Л. Курсанов

Синтез и превращения дубильных веществ в чайном растении

Autorisierte Übersetzung aus dem Russischen von

Dr. Erwin Kraack, Potsdam-Rehbrücke

Wissenschaftliche Redaktion: Dr. Hilmar Friedrich, Gatersleben

Vorgetragen am 17. März 1951 in Moskau
anlässlich des siebenten Bach-Tages
der sowjetischen Akademie der Wissenschaften

1. bis 6. Tausend / Alle Rechte vorbehalten

Copyright 1954 by VEB Verlag Volk und Gesundheit Berlin

Printed in Germany / Lizenz-Nr. 210 (445/70/54)

Satz, Druck, Buchbinderei: (III/18/203) VEB Leipziger Druckhaus, Leipzig. Auftrag-Nr. 234

Gesetzt aus Borgia Extended

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort	5
Gerbstoffe des Teeblattes	7
Biologische Wirkung des Teegerbstoffes	20
Synthese der Gerbstoffe in Teeblättern	23
Veränderung der Fermentation der Gerbstoffe des Teeblattes während der Atmung und bei der Fermentation	31
Schlußwort	44
Literaturübersicht	45

VORWORT

Meine erste Begegnung und Bekanntschaft mit *Alexej Nikolajewitsch Bach* ereignete sich im März 1934, als *Alexej Nikolajewitsch* mehrere Persönlichkeiten, darunter auch mich, zu sich bat, um uns mitzuteilen, daß er beabsichtige, Untersuchungen auf breiter Basis auf dem Gebiet der Biochemie der Teebereitung, einem damals noch neuen und wenig erforschten Zweig der Volkswirtschaft, durchzuführen.

Diese erste Begegnung hatte für mich eine große Bedeutung nicht nur wegen des tiefen Eindrucks, den die Persönlichkeit *Alexej Nikolajewitsch Bachs* auf mich ausübte, sondern auch insofern, als diese erste Unterredung eine der Richtungen meiner wissenschaftlichen Tätigkeit auf viele Jahre hinaus bestimmte: Meine Beteiligung an den Arbeiten über die Biochemie des Tees.

Als mir das Komitee für Bach-Vorlesung die Ehre erwies, die Bach-Vorlesung zu halten, beschloß ich, bei der Wahl des Themas auf Fragen einzugehen, die mit der Biochemie der Teebereitung zusammenhängen. Auf diesem Gebiet sind Probleme der Wissenschaft und Praxis sehr eng miteinander verbunden, eine Verbindung, auf die *Alexej Nikolajewitsch* immer besonderen Wert legte.

Es ist mir unmöglich, in dieser verhältnismäßig kurzen Übersicht alle Ergebnisse wiederzugeben, die auf diesem Gebiet im Laufe von 17 Jahren erhalten wurden. Die Lösung einer solchen Aufgabe würde schwierig und kaum zweckmäßig sein; ich werde daher nur auf eine Gruppe von Stoffen eingehen, auf die Gerbstoffe. Diese haben sich als Hauptträger derjenigen Stoffe erwiesen, welche die Qualität des Teeblattes, als Rohstoff für die Herstellung von schwarzem Tee, bestimmen und beim Verarbeitungsprozeß intensivsten und verschiedenartigsten Umsetzungen unterliegen. Die Gerbstoffe bestimmen in bedeutendem Maße zugleich den Handelswert des fertigen Tees.

Die Gerbstoffe sind jedoch nicht nur hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Teeherstellung von Interesse, vielmehr kann nach unserer Meinung ihr Studium für die allgemeine Biochemie von großer Bedeutung sein. Obwohl die allgemeine Biochemie hervorragende Erfolge aufweist, bleibt sie vorläufig im wesentlichen die Lehre von Stoffumsetzungen mit offenen Kohlenstoffketten und in geringerem Maße von heterocyclischen Verbindungen. Die Biochemie der Stoffe der aromatischen Reihe ist eigentlich noch nicht bearbeitet worden. Denn in denjenigen Fällen, in denen ein Stoff an der untersuchten Reaktion teilnimmt, der in seinem Molekül einen Benzolkern enthält, spielen sich die uns bekannten Umwandlungen in der Seitenkette ab und treffen den aromatischen Ring selbst nicht unmittelbar.

Wenn wir daher Gerbstoffe, diese für Pflanzen charakteristischen Verbindungen des Phenoltyps, studieren, können wir damit rechnen, gleichzeitig Fragen, wie die Biosynthese des Phenolrings und die Mitwirkung der Phenolderivate im Stoffwechsel der Organismen, die von der Biochemie noch nicht gestellt wurden, zu lösen.

In dem Zeitabschnitt, in den der Beginn der Untersuchungen über die Biochemie des Tees fällt (Anfang der 30er Jahre), war die Frage nach der Möglichkeit, eine eigene große Teeindustrie in der Sowjetunion zu schaffen, bereits im positiven Sinn gelöst, und der Staat begann mit dem Aufbau und der Einführung dieses neuen Zweiges der Volkswirtschaft. Der Teeindustrie fehlten gerade in dieser Zeit wissenschaftliche Grundlagen, derer sie zu ihrer richtigen und planmäßigen Entwicklung bedurfte. Diese wissenschaftlichen Grundlagen waren leider noch nicht vorhanden, da in den wenigen Arbeiten der russischen Forscher, die sich auf einen früheren Zeitpunkt beziehen, beispielsweise in den Arbeiten von *W. Kolokolow* [1], *N. Prostosserdow* [2], *W. Frost* und *W. Jelowski* [3], vor allem die chemische Zusammensetzung des fertigen Tee-Erzeugnisses untersucht worden waren, die Fragen aber, die mit der Herstellung des Tees in Zusammenhang stehen, nur geringe Beachtung gefunden hatten.

Eine solche Einstellung ist vollkommen verständlich, da Rußland in früheren Jahren ein Land war, das Tee wohl in riesigen Mengen verbrauchte, aber nicht selbst erzeugte. Daher mußte man sich in der Sowjetunion in der ersten Zeit bisweilen auf ausländische Fachliteratur stützen, die übrigens gleichfalls ziemlich wenig entwickelt war, obgleich die Tee-Erzeugung in Japan, Indien, auf Java und in einigen anderen Ländern längst heimisch war. So enthielten die damals in die russische Sprache übersetzten Werke von *G. Neville* [4] und von *G. Moppet* [5] nur wenige und veraltete Angaben über die Biochemie des Tees, die sich vor allem auf das Ende des vorigen Jahrhunderts bezogen.

Unter solchen Verhältnissen wurden die Untersuchungen auf dem Gebiet der Biochemie der Teebereitung in der Sowjetunion begonnen.

Das Akademiemitglied *A. I. Oparin*, das von Anfang an die Teeforschungen leitete und ihnen die richtige Ausrichtung und innere Übereinstimmung verlieh, spielte bei der Entwicklung dieser Arbeiten eine außerordentliche Rolle. Die persönliche Beteiligung *A. I. Oparins* an den Arbeiten als Leiter und Experimentator trug außerdem dazu bei, diesen Forschungen das nötige Ansehen zu verleihen, das die Einführung abgeschlossener Arbeiten in die Industrie bedeutend erleichterte.

GERBSTOFFE DES TEEBLATTES

Bereits in den ersten Jahren der Forschungsarbeiten wurde offensichtlich, daß die entscheidende Rolle bei der Bestimmung technologischer Eigenschaften des Teeblattes den Gerbstoffen (dem Tannin des Tees) zukommt. Es ist daher verständlich, daß die Zusammensetzung und Verteilung dieser Verbindungen in der Teepflanze mit besonders großem Interesse untersucht wurden.

Zahlreiche Versuche zeigten, daß der Gerbstoffgehalt in dreiblättrigen jungen Trieben, die als Rohstoff für die sowjetische Teeindustrie dienen, zwischen 18 % und 35 % schwankt, und daß es gewöhnlich gelingt, aus ihnen eine um so bessere Teequalität zu erhalten, je mehr Tannin in den Trieben enthalten ist. Die Gerbstoffe verteilen sich innerhalb des Triebes nicht gleichmäßig. Die größte Menge ist in der Knospenspitze und im ersten oberen Blatt enthalten und nimmt zum zweiten und dritten Blatt und zum unteren Teil des Stengels hin erheblich ab (Abb. 1).

Die sowjetischen Teefabriken verarbeiten vorläufig im wesentlichen dreiblättrige Triebe. Durch Verwendung des dritten Blattes wird die Tee-Erzeugung quantitativ bedeutend erhöht, die Qualität des hergestellten Tees jedoch etwas verschlechtert.

In dem Maße, wie die Ernten der sowjetischen Teeplantagen anwachsen und die Anbauflächen für Teepflanzenkulturen vergrößert werden, gelangt in zunehmenden Mengen Rohstoff in die Teefabriken. Die sowjetische Teeindustrie erhält daher die Möglichkeit, allmählich zur Verarbeitung von zweiblättrigen Trieben überzugehen. Bereits jetzt werden die besten Teesorten, „Buket Grusii“ und „Extra“, aus zweiblättrigen Trieben hergestellt.

Aus diesem allmählichen Übergang zum Pflücken von zweiblättrigen Trieben ergeben sich große Möglichkeiten für eine weitere Qualitätssteigerung des sowjetischen Tees. Es besteht kein Zweifel daran, daß ein solcher Übergang von den Verbrauchern bald gewürdigt werden wird.

Bestimmungen des Gerbstoffgehaltes in der Teepflanze zeigten, daß junge Triebe, die sich im Mai bilden, bedeutend ärmer an Gerbstoffen sind als solche Triebe, die mitten im Sommer wachsen. In September-Trieben geht der Tannin-gehalt wiederum zurück. Die Gerbstoffkonzentration ändert sich während der Vegetationszeit im Rohstoff, der in die Teefabriken gelangt, was durch eine Kurve mit einem Maximum im Juli oder August ausgedrückt werden kann (Abb. 2).

Die Untersuchungen von *K. Dshemuchadse* [6], die im Laufe vieler Jahre in verschiedenen Bezirken Georgiens und des Gebietes Krasnodar durchgeführt

wurden, zeigten, daß diese Schwankung einen durchaus gesetzmäßigen Charakter trägt, obwohl die absoluten Werte und die Zeitpunkte, zu denen sie erreicht werden, unter den Bedingungen des Standortes etwas variieren können.

Im Einklang hiermit steht auch die Tatsache, die den Arbeitern der Teeindustrie gut bekannt ist, daß schwarzer Tee bester Qualität gerade im Juli und August von den Teefabriken auf den Markt gebracht wird, während der Tee im Mai und September eine weniger gute Qualität zeigt.

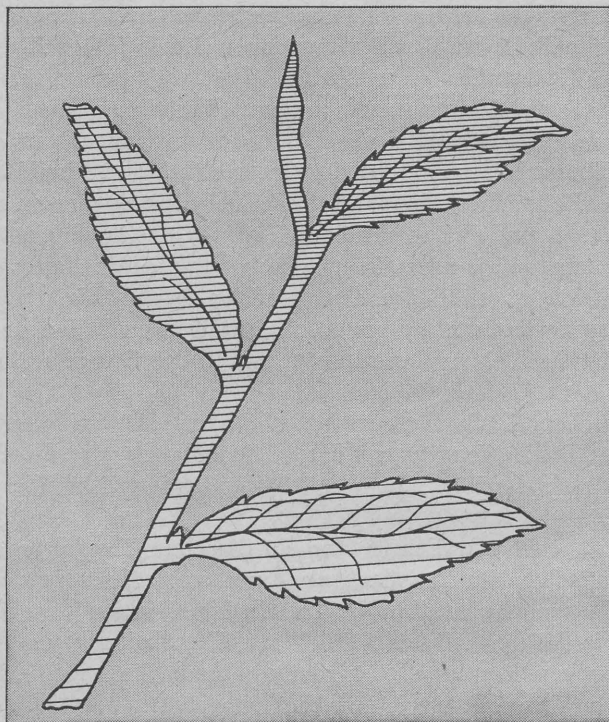


Abb. 1. Schema der Gerbstoffverteilung in einem dreiblättrigen Trieb der Tee-pflanze.
Die Dichte der Schraffierung charakterisiert die Gerbstoffkonzentration

Für die Herstellung von grünem Tee, nach dem in der Sowjetunion, besonders in den Republiken Mittelasiens, ebenfalls eine große Nachfrage besteht, ist ein hoher Gerbstoffgehalt des Rohstoffes nicht unbedingt erforderlich und nach einigen Beobachtungen sogar unerwünscht. Indem er sich hierauf stützt, meint *K. Dshemuchadse* mit Recht, daß eine weitere Steigerung der Qualität des schwarzen Tees bei einer Zusammenfassung der Herstellung von grünem und schwarzem Tee in ein und denselben Verarbeitungsbetrieben erzielt werden könnte, und zwar so, daß Teeblätter der Frühjahrs- und Herbsternte (Rohstoff mit geringem Gerbstoffgehalt) zu grünem Tee verarbeitet werden und die Herstellung von

schwarzem Tee auf die drei Sommermonate beschränkt würde, wenn Rohstoffe mit höchstem Gerbstoffgehalt von den Teeplantagen geliefert werden.

Wie bereits hervorgehoben wurde, erweist sich der Gerbstoffgehalt in jungen Trieben unterschiedlich je nach der geographischen Lage der Teeplantage, wobei der Gehalt der Teetribe gewöhnlich um so geringer ist, je nördlicher das Anbaugbiet liegt (Abb. 3).

Abbildung 3 zeigt, daß die Unterschiede im Gerbstoffgehalt nicht sehr groß sind; sie schwanken beispielsweise bei den angeführten Bezirken zwischen 28 % und 32 %. Diese Unterschiede reichen jedoch schon aus, um sich deutlich auf die Qualität des schwarzen Tees auszuwirken. Der Zeitabschnitt, während dem die Teetribe ihren maximalen Gerbstoffgehalt besitzen, wird mit dem Vorrücken des Teestrauches nach Norden hin immer kürzer und fällt gewöhnlich in eine immer frühere Jahreszeit. Diese Abhängigkeit ist insbesondere auch aus Abbildung 3 zu ersehen, aus der z. B. folgt, daß im Bezirk Gorjatschi Kljutsch am nördlichen Abhang des Kaukasus der

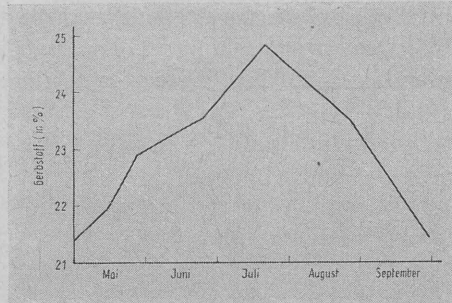


Abb. 2. Veränderung des Gerbstoffgehaltes in dreiblättrigen Teetrieben während der Vegetationsperiode (Schema)

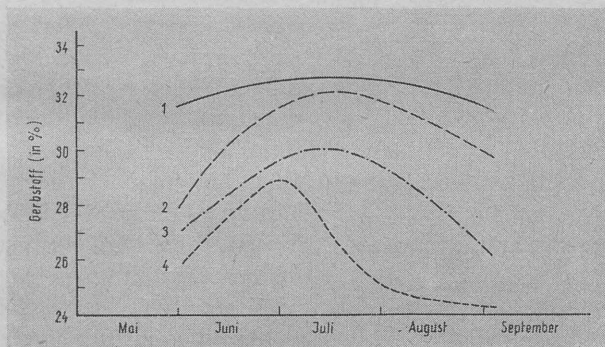


Abb. 3. Die jahreszeitlichen Veränderungen des Gerbstoffgehaltes in zweiblättrigen Teetrieben in verschiedenen tee-erzeugenden Bezirken. (Die Kurven sind der Reihenfolge nach vom Süden nach dem Norden hin numeriert)

1 — Bezirk Zulukidse, 2 — Bezirk Adlerowsk, 3 — Bezirk Tulsk des Gebietes Krasnodar, 4 — Bezirk Gorjatschi Kljutsch

Gerbstoffgehalt in den Teetrieben Anfang Juli sein Maximum erreicht hat und schon nach 10 bis 15 Tagen wieder stark abnimmt. Die Zeit der maximalen Gerbstoffanhäufung in den Teetrieben zieht sich dagegen im Bezirk Zulukidse, einem der typischen Teeanbaubezirke Georgiens mit bedeutend milderem Klima,

gewöhnlich über 45 bis 55 Tage hin. In Zukunft wird es durch entsprechende Maßnahmen, die auf die Beeinflussung der Natur der Tee-pflanze gerichtet sind und durch Selektion von geeigneten Formen sicher gelingen, diese unerwünschte Eigenschaft, die die Kultur des Teestrauches mit dem Vorrücken nach Norden zeigt, auszugleichen. Die Angaben *K. Dshemachadse* sind jedoch insofern sehr wesentlich, als sie es in gewissem Maße ermöglichen, die Güte des Teerohstoffes von Bezirken, in denen die Teekultur erst eingeführt wird, vorausszusehen. Mit Hilfe dieser Feststellungen können zugleich die Produktionspläne der Teefabriken ausgerichtet werden, indem man unter Berücksichtigung der geographischen

Lage der Teeplantagen die Sorte und den Typ des von ihnen herzustellenden Tees festlegt.

Wenn wir an einer großen Zahl von Proben den Gerbstoffgehalt der Tee-triebe mit der Qualität des Tees, der aus ihnen erhalten wurde, vergleichen, so sehen wir an Durchschnittswerten, daß zwischen diesen beiden Merkmalen eine deutlich sichtbare direkte Abhängigkeit und in gewissem Maße sogar eine Proportionalität besteht. Wenn man jedoch diese Merkmale an einer geringeren Anzahl von Proben vergleicht, so zeigt sich die Proportionalität nicht immer deutlich ausgeprägt. In einigen Fällen muß man sogar eine entgegengesetzte Abhängigkeit beobachten. Gerade dieser Umstand gestattete es auch bisher nicht, den Gerbstoff als Maßstab für die objektive Bewertung des Teerohstoffes heranzuziehen. Ein solches Verfahren benötigt die so-wjetische Teeindustrie dringend.

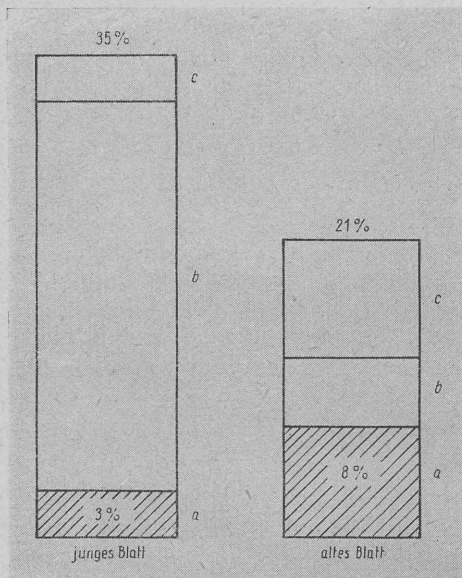


Abb. 4. Gerbstoffaufteilung in jungen und alten Teeblättern nach Fraktionen

a — Gebundener Gerbstoff, b — Fraktion, die in Äther löslich ist, c — Fraktion, die in Wasser löslich ist

Aus diesem Anlaß befaßten wir uns mit einem eingehenderen Studium des Teegerbstoffs, da man erwarten konnte, daß die genannten Abweichungen auf Schwankungen in der Zusammensetzung des Gerbstoffs selbst beruhen, der keinen chemisch gleichartigen Körper darstellt, sondern aus einer Reihe von Verbindungen besteht.

Indem wir Teeblätter nacheinander mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelten, konnten wir den Teegerbstoff in Fraktionen zerlegen, von denen in erster Linie der Teil charakteristisch ist, der sich in Äther mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 320 bis 360 löst, und ferner der Teil, der in Wasser oder Aceton mit einem Molekulargewicht von 420 bis 450 löslich ist. *M. Bokutschawa* und *W. Popow* [7] stellten außerdem zunächst in Teeblättern

und später auch in anderen Pflanzen eine weitere charakteristische Fraktion an Gerbstoffen fest, die an Protein gebunden ist und erst nach Behandlung mit wäßriger 0,5 %iger Natronlauge in Lösung gebracht werden kann. In Abbildung 4 ist die Verteilung dieser 3 Fraktionen auf den Gesamtgerbstoff von jungen und alten Teeblättern dargestellt.

Abbildung 4 zeigt, daß sich alte Blätter, aus denen kein guter Tee erhalten werden kann, von den jungen Blättern nicht nur durch geringeren Gerbstoffgehalt unterscheiden, sondern daß der Gerbstoff selbst auch jeweils qualitativ anders zusammengesetzt ist. Das bezieht sich vor allem auf die Fraktion des gebundenen Gerbstoffes, auf die beim alten Blatt etwa ein Drittel des gesamten Gerbstoffgehaltes entfällt. Da sich dieser Bestandteil in Wasser nicht löst und folglich auch nicht in das Teeglas des Verbrauchers gelangt, kann er nicht als wesentlich für die Teequalität angesehen werden. Die anderen Fraktionen des Gerbstoffkomplexes sind beide in Wasser löslich. Von ihnen kommt derjenigen die größte Bedeutung zu, die sich in Äther löst (Fraktion b), da gerade dieser Gerbstoffanteil während der Verarbeitung grundlegende Umwandlungen durchmacht und gewissermaßen die „Knetmasse“ darstellt, aus welcher der Technologe die Qualität des zukünftigen Tees „formt“ (A. Kursanow [8]). Der dritte Bestandteil des Gerbstoffs schließlich, der in Äther nicht löslich ist (Fraktion c), hat anscheinend nur eine nebensächliche Bedeutung, obwohl auch er die Qualität des fertigen Erzeugnisses bis zu einem gewissen Grade bestimmt.

Wenn man alles das berücksichtigt, kommt man zu der Schlußfolgerung, daß der Gerbstoff junger Blätter in technologischer Hinsicht bedeutend höher zu bewerten ist als der der alten (s. Abb. 4).

Die Veränderungen in der Zusammensetzung der Gerbstoffe, die beim Altern der Teeblätter vor sich gehen, wurden von N. Krjukowa [9] eingehend erforscht und liegen dem Begriff über die Qualität des Teetannins zugrunde. Dadurch konnten die technologischen Eigenarten des Teerohstoffs wie auch die quantitativen Bestimmungen bedeutend besser beurteilt werden.

Wenn man die Gerbstoffe von jungen Teetrieben, die im Laufe einer Kampagne in die Teefabrik angeliefert wurden, in bezug auf ihren Gehalt an löslichen Anteilen miteinander vergleicht, kann man sich unschwer davon überzeugen, daß neben quantitativen Veränderungen des Gesamtgerbstoffgehaltes, worauf bereits hingewiesen wurde (s. Abb. 2), wesentliche Unterschiede auch in der Zusammensetzung des Tannins selbst auftreten. Das äußert sich im Ansteigen des relativen Gehaltes an ätherlöslichem Gerbstoff im Zeitabschnitt von Mai bis August und in dessen bedeutendem Zurückgehen zum Schluß der Vegetationszeit (Abb. 5).

Abbildung 5 zeigt insbesondere, daß der Gerbstoff in Teetrieben der Maierte nur zu 57,9 % aus der ätherlöslichen Fraktion besteht, während diese Fraktion im August neben dem allgemeinen Ansteigen des Tanningehaltes 82 % beträgt. Der Gerbstoff des im August geernteten Teeblattes muß daher in technologischer Hinsicht als qualitativ bedeutend besser angesehen werden als derjenige, der beispielsweise im Rohstoff der Mai- oder Oktobererte enthalten ist. Diese Schlußfolgerung entspricht der Tatsache, die von der Praxis längst hervorgehoben

wurde, daß nämlich im Juli und August ein Tee besserer Qualität erhalten wird als im Mai und September.

Die sowjetische Teeindustrie verarbeitete bisher im wesentlichen ein Rohmaterial, das von Sträuchern chinesischer und japanischer Abarten stammte, die noch zu Beginn des Jahrhunderts von *A. Tichomirow* und *A. Krasnow* nach Rußland eingeführt worden waren und vor allem auf Grund ihrer verhältnismäßig großen Resistenz gegen niedrigere Temperaturen weite Verbreitung fanden.

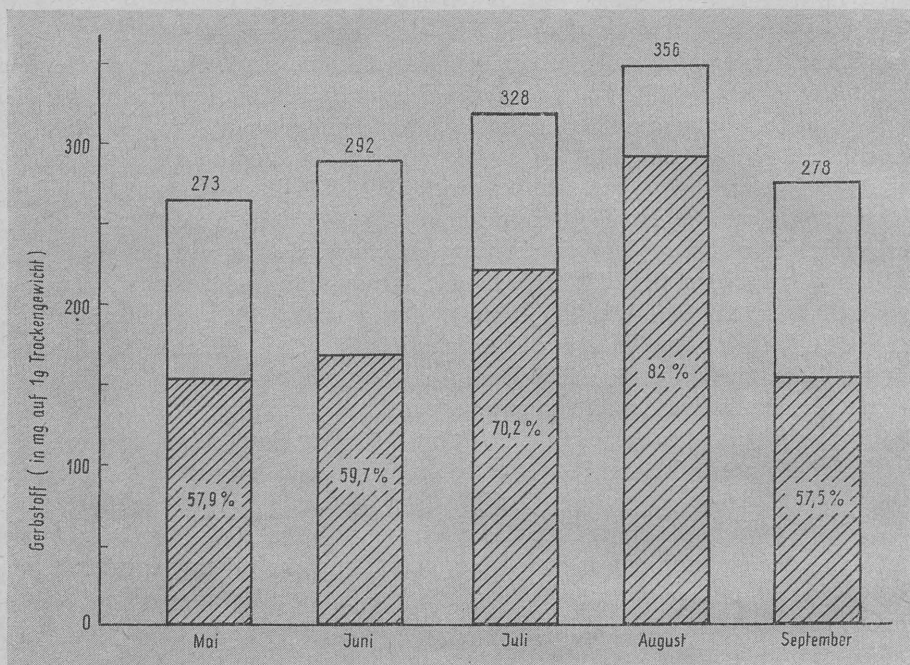


Abb. 5. Veränderungen der Zusammensetzung des löslichen Gerbstoffs in jungen Teetrieben während einer Vegetationsperiode

Der schraffierte Teil zeigt die Fraktion an, die in Äther löslich ist.

Nach *A. Kursanow* und *M. Browtschenko* [10]

Diese beiden Sorten haben sich schon längst unter Einwirkung der Standortbedingungen und infolge Kreuzung in selbständige lokale Sorten verwandelt, von denen der kleinblättrige japanische Teestrauch einen Rohstoff schlechterer Qualität gibt und der chinesische Teestrauch, der sich durch verhältnismäßig große Blätter auszeichnet, in technologischer Hinsicht als die bessere Sorte gilt.

In Abbildung 6 ist der Gerbstoffgehalt junger Triebe der japanischen und chinesischen Sorten dargestellt. Abbildung 6 zeigt, daß die chinesische Sorte, sowohl in bezug auf die absolute Menge an Gerbstoff als auch wegen ihres relativ hohen Gehaltes an ätherlöslicher Fraktion, vor die japanische Sorte gestellt werden muß. Wenn man jedoch diese beiden Formen mit Sorten indischer Herkunft

des Teestrauches vergleicht, der auf demselben Selektionsabschnitt wächst, so wird man sich leicht davon überzeugen können, daß in der indischen Abart bedeutend mehr Gerbstoff enthalten ist als in den sowjetischen Anbauformen. Dieser Gerbstoff ist, nach dem hohen Gehalt an ätherlöslicher Fraktion zu schließen (bis 89%), von einer besseren Qualität. Trotzdem fand die indische Abart infolge ihrer geringen Anpassungsfähigkeit an niedrige Temperaturen keine unmittelbare praktische Verwendung in der Sowjetunion, sondern besitzt nur Interesse als Material für Selektionsarbeiten.

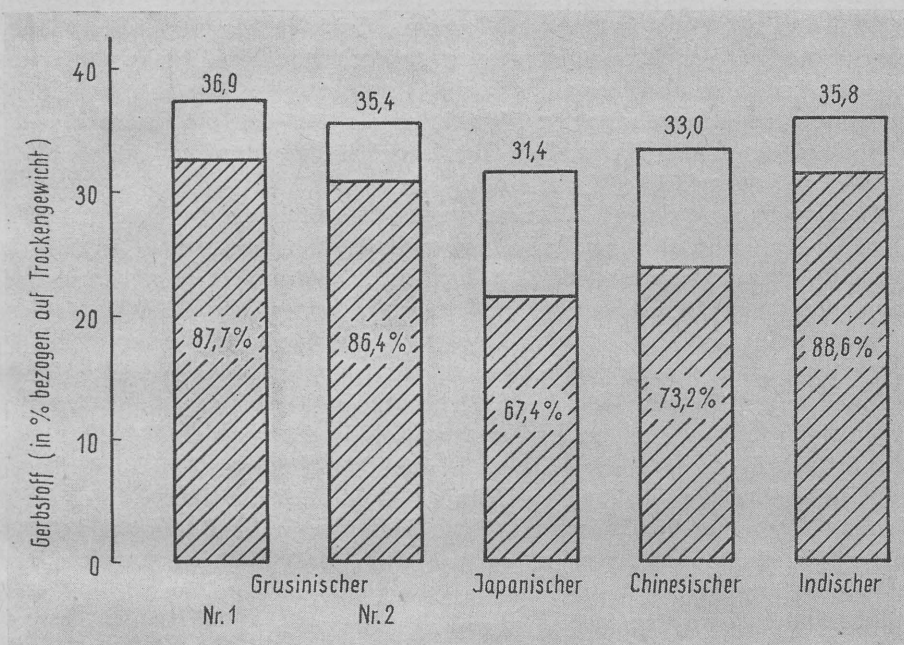


Abb. 6. Gerbstoffgehalt in jungen Trieben einiger Sorten des Teestrauches

Das ganze Material wurde im August auf dem Gelände der Baumschule in Tschakwa zur gleichen Zeit gepflückt. Nach A. Kursanow und M. Broutschenko [10]

K. Bachtadse [11] züchtete vor einigen Jahren eine Reihe von neuen, ertragreicheren Sorten des Teestrauches für Georgien, von denen sich die grusinischen Sorten Nr. 1 und Nr. 2 bereits weitgehend in die landwirtschaftliche Praxis einbürgern. Sorte Nr. 1 (Abb. 6) zeichnet sich besonders durch hohen Gerbstoffgehalt aus und übertrifft in dieser Hinsicht sogar die indische Sorte. Hinsichtlich ihrer Tanninzusammensetzung ist sie zugleich durch einen bedeutenden Gehalt an ätherlöslicher Fraktion (bis 88%) gekennzeichnet. Diese Sorte ist leider wenig kältefest, weshalb sie nur für südlichere Bezirke verwendbar ist. Sorte Nr. 2 ist etwas ärmer an Gerbstoff als die indische und grusinische Nr. 1. Der Gerbstoff der Sorte Nr. 2 steht zudem auch in qualitativer Hinsicht dem der indischen und der grusinischen Sorte Nr. 1 etwas nach. Die grusinische Sorte Nr. 2 weist

trotzdem im Vergleich mit den japanischen und chinesischen Sorten bedeutende Vorzüge auf. Ihre Resistenz gegenüber niedrigen Temperaturen gestattet es, diese Sorte in vielen Bezirken der Sowjetunion, die für den Teeanbau geeignet sind, in großem Maße zu verwenden. Die Anlage neuer Teeplantagen und die Überholung alter wird jetzt unter weitgehender Verwendung der grusinischen Sorten Nr. 1 und Nr. 2 vorgenommen. Der vermehrte Anbau dieser Sorten wird sich wahrscheinlich schon in den nächsten Jahren auf die Qualität des hergestellten Tees auswirken.

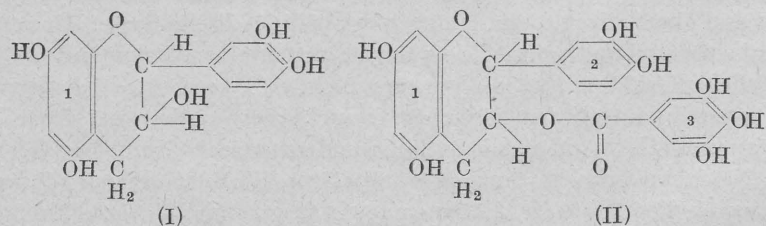
Die Einteilung des Teegerbstoffs in verschiedene Fraktionen wies auf seine Ungleichartigkeit hin und trug zugleich dazu bei, den für die Teeherstellung wertvollsten Teil des Gerbstoffkomplexes zu ermitteln. Eine solche Einteilung war jedoch noch zu oberflächlich, um eine Vorstellung von der chemischen Zusammensetzung dieser Gruppe von Verbindungen und über die Umwandlungen zu erhalten, denen die Gerbstoffe in der lebenden Teepflanze und während der Verarbeitung ihrer Blätter unterliegen.

Die Oxygruppen, deren Zahl und gegenseitige Stellung die Reaktionsmöglichkeiten für die entsprechende Verbindung weitgehend bestimmen, stellen die reaktionsfähigsten Gruppen der Polyphenole dar. Oxygruppen, die sich in m-Stellung zueinander (1, 3, 5-) befinden, sind gegenüber einer Oxydation beständiger und widerstehen insbesondere der Einwirkung oxydierender Fermente. Solche Oxygruppen erwiesen sich zugleich häufig als methyliert ($-\text{OCH}_3$) oder dienen als Anheftungsstelle dieser oder jener Zuckerreste in Glykosiden. Die m-Gruppen sind in einigen Fällen auch an der Kondensation der Polyphenole beteiligt.

Die Oxygruppen in vicinaler (1, 2, 3-) und in o-Stellung (1, 2-) unterliegen zum Unterschied von m-ständigen Gruppen leicht einer Oxydation durch Luft-sauerstoff, besonders in alkalischer Lösung. Sie werden unter Bildung von Chinonen und Produkten niedriger Oxydationsstufen durch Polyphenoloxydase und Peroxydase oxydiert. p-ständige Oxygruppen (1, 4-) verhalten sich in mehreren Fällen ähnlich den o-ständigen.

Das alles führte zu der Schlußfolgerung, daß man zur weiteren Kenntnis des Teegerbstoffs, seiner Eigenschaften und Fähigkeit zu Umsetzungen, über eine Methode zur genauen quantitativen Bestimmung der Oxygruppen in den verschiedenen Stellungen verfügen muß.

Zu der Zeit, als diese Untersuchungen ausgeführt wurden, waren die Arbeiten von *M. Tsujimura* [12] bereits bekannt, die darauf hinwiesen, daß zu den Bestandteilen des Teegerbstoffs Epicatechin (I) und Catechin-Gallat (II) gehören.



Es handelt sich dabei um Verbindungen, in denen die Oxygruppen auf dreierlei Weise angeordnet sind; in m-, o- und vicinaler Stellung. Die Gesamtmenge ausgeschiedener Catechine war wohl nicht sehr groß (z. B. 0,14% für Epicatechin), und daher konnten die genannten Stoffe den Gerbstoffkomplex nicht vollständig charakterisieren. Indessen unterrichteten uns diese ersten Ergebnisse schon in gewissem Maße hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des Tee-gerbstoffs und regten dazu an, nach Verfahren zur quantitativen Bestimmung vor allem der Oxygruppen in m-, o- und vicinaler Stellung zu suchen.

Diese Aufgabe wurde für m-ständige Oxygruppen durch Anwendung der Reaktion mit Vanillin in rauchender Salzsäure gelöst. Phloroglucin und andere Polyphenole mit m-ständigen Oxygruppen ergeben bei dieser Reaktion eine intensiv rote Färbung, die es ermöglicht, in 1 ml der untersuchten Lösung [13] bis zu 0,5 γ Phloroglucin aufzufinden. Die qualitativen Verfahren zur Bestimmung der o-ständigen und vicinalen Oxygruppen beruhen auf deren Eigenschaft, mit einem Eisentartrat-Reagens eine stabile violette Färbung zu geben. Hierbei erwies sich die getrennte Bestimmung der vicinalen und o-ständigen Gruppen infolge ihres verschiedenen Verhaltens zum p_H als möglich [14].

Abbildung 7 zeigt, daß Oxygruppen in vicinaler Stellung bei p_H 6,24 mit Eisen eine ziemlich intensive Färbung ergeben, während o-ständige Oxygruppen unter diesen Bedingungen fast gar nicht reagieren. (Die Kurve, die o-Phenole charakterisiert, wurde sechsfache Konzentration gezeichnet.) Daher kann man die für den untersuchten Stoff bei p_H 6,24 gemessene Färbungsintensität vollständig auf Oxygruppen in vicinaler Stellung beziehen. Zur Bestimmung der o-Gruppierungen führt man zwei weitere Messungen bei p_H 6,8 und 8,1 aus. Da die Färbung durch vicinale Hydroxylgruppen in diesem Bereich nicht geändert wird (s. Abb. 7), kann man die beobachtete Zunahme der Färbung völlig auf die o-ständigen Oxygruppen beziehen und nach entsprechenden Tabellen den Gehalt an diesen oder jenen Gruppierungen berechnen. Die Methode ermöglicht es, Hydroxylgruppen in Lösungen, die nicht weniger als 20 γ —OH je Probe enthalten, zu bestimmen.

Diese einfachen und zugleich genauen Verfahren erwiesen sich für das weitere Studium der Gerbstoffe des Tees als überaus nützlich. Sie gestatten, Veränderungen, die an aktiven Gruppen des Teetannins vor sich gehen, unmittelbar zu be-

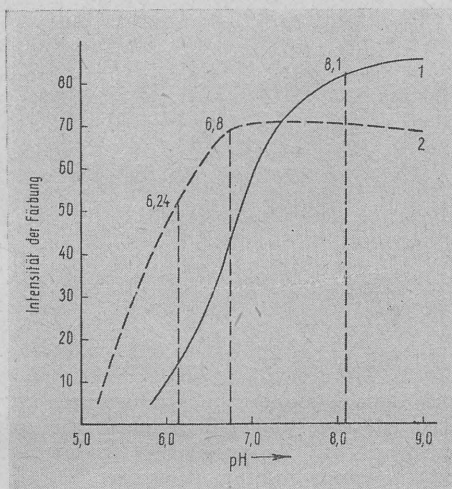


Abb. 7. Färbungsintensität beim Einwirken eines Eisentartrat-Reagens auf Oxygruppen in vicinaler und o-Stellung bei verschiedenem p_H (nach Photometerskala)

1 — Brenzcatechin (sechsfach), 2 — Pyrogallol

obachten. Auf diesem Wege wurde gezeigt, daß alle wesentlichen Umsetzungen des Gerbstoffs in den lebenden Blättern und während ihrer Verarbeitung unter Mitwirkung der Oxygruppen stattfinden, deren Anzahl sich je nach den Bedingungen vergrößern oder stark verringern kann. In Abbildung 8 ist die Konzentration von vicinalen und m-ständigen Oxygruppen im Gerbstoff von jungen Teetrieben dargestellt, die zu verschiedenen Zeiten der Vegetationsperiode gepflückt wurden. Aus diesem Schema ist zu ersehen, daß die jungen Teetribe im Juli und August Gerbstoffe bilden, die an Oxygruppen besonders reich sind. Aus der Erscheinung, daß Oxydationsprozesse unter Mitwirkung von nachbar-

ständigen Hydroxylgruppen ablaufen, kann man schließen, daß der Teegerbstoff im Juli und besonders im August zu solchen oxydativen Umsetzungen neigt, denen das Tannin bei der Verarbeitung des Teeblattes zu schwarzem Tee unterliegt.

In Abbildung 8 ist noch eine weitere Kurve (3) dargestellt, die den Gehalt an Gallussäure im Teegerbstoff angibt. Sie kann nach ihrer Abspaltung durch das Ferment Tannase [15] quantitativ bestimmt werden. Der Höchstgehalt an depsidgebundener Gallussäure im Teegerbstoff fällt, wie Abbildung 8 zeigt, in den August, d. h. in den Zeitabschnitt, in dem die Teefabriken einen Tee bester Qualität herstellen.

Es wurde gleichfalls festgestellt, daß sich beim Verarbeitungsprozeß des Teeblattes zu schwarzem Tee die Anzahl

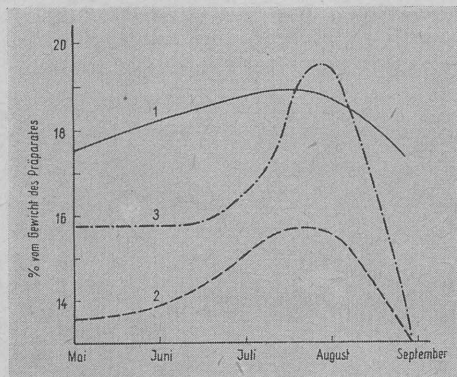


Abb. 8. Konzentration der Oxygruppen und depsidgebundenen Gallussäure im Gerbstoff von jungen Teetrieben, die zu verschiedenen Zeiten der Vegetationsperiode gesammelt wurden

1 — nachbarständige Oxygruppen,
2 — m-ständige Oxygruppen, 3 — Gallussäure

der Oxygruppen des Gerbstoffs sichtbar verringert (*M. Saprometow*; [16]). Das hängt im wesentlichen mit einer Oxydation und Kondensation des Tannins bei der Fermentation zusammen (Tab. 1).

Tabelle 1. Veränderung des Gehaltes an Oxygruppen im Teegerbstoff bei der Herstellung von schwarzem Tee (Durchschnitt von 60 Proben)

Untersuchtes Material	% Oxygruppen im Teegerbstoff	
	—OH in vicinaler Stellung	—OH in m-Stellung
frisches Blatt	19,4	7,4
angewelktes Blatt	18,5	7,7
nach der Fermentation	13,6	5,1

Die Bestimmung des Anteils an Oxygruppen und an Gallussäure im Teegerbstoff vermittelte eine bedeutend bessere Kenntnis von der Natur und den Umsetzungsmöglichkeiten dieser Verbindungen. Die endgültige Klärung dieses Komplexes gelang jedoch erst, nachdem der Teegerbstoff einer Verteilungs-chromatographie nach dem Prinzip von *M. S. Zwet* [17] unterzogen worden war.

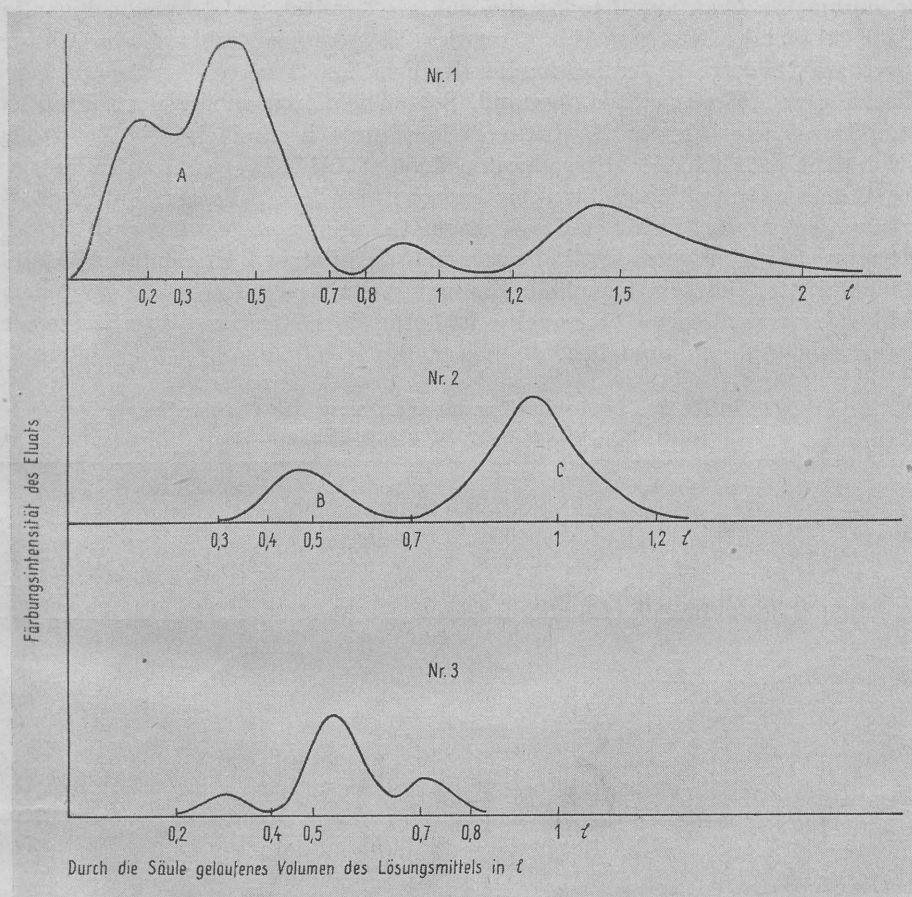


Abb. 9. Verteilungsschema des Teegerbstoffs in den Silikagelsäulen Nr. 1, 2 und 3
Auf der Abszisse sind die Volumina des durchgelaufenen Lösungsmittels (Äther) in Litern aufgetragen und auf der Ordinate der Gehalt an m-ständigen OH-Gruppen im Eluat (Farbreaktion mit Vanillin)

Diese Arbeit wurde in unserem Laboratorium von *M. Saprometow* [18] unter Verwendung von fein zerriebenem Silikagel durchgeführt. Er brachte auf die Silikagelsäule eine aus jungen Teetrieben gewonnene Gerbstofflösung, wusch dieses Gemisch mit wasserhaltigem Äther nach und prüfte das Eluat in periodischen Abständen auf Polyphenole (Vanillin-Reaktion auf m-ständige OH-Gruppen). Es gelang auf diese Weise, das Gemisch der Gerbstoffe in der ersten Säule

in drei Fraktionen (Abb. 9) zu trennen, von denen die erste noch eine komplizierte Mischung darstellte, während sich die beiden anderen als chemisch einheitliche Verbindungen erwiesen (als d,l-Gallocatechin, Abb. 10 und als l-Epigallocatechin, Abb. 11).

Fraktion A wurde durch die zweite Silikagelsäule durchgelassen, auf der sie sich in die Fraktion B teilte, die sich als Gemisch von l-Epicatechingallat (Abb. 12) und d,l-Catechin (Abb. 13) erwies. Es gelang weiterhin, dieses Gemisch durch fraktionierte Kristallisation in die Fraktion C zu teilen, die aus einer Mischung verschiedener Stoffe bestand. Schließlich konnte diese letzte Fraktion beim Durchlassen durch die dritte Silikagelsäule in drei einheitliche Stoffe, l-Epicatechin (Abb. 14), l-Epigallocatechingallat (Abb. 15) und in Gallusäther des Catechins ungeklärter Struktur getrennt werden. Alle erwähnten Stoffe kristallisierten aus Wasser und aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser. Sie wurden weiter gereinigt und untersucht. Auf diesen Ergebnissen fußend, können wir uns jetzt die chemische Zusammensetzung des Gerbstoffs der jungen Triebe des grusinischen Teestrauches in Form einer Mischung einer Reihe von Catechinen (Tab. 2) vorstellen.

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung des Gerbstoffes aus jungen Teetrieben der grusinischen Art

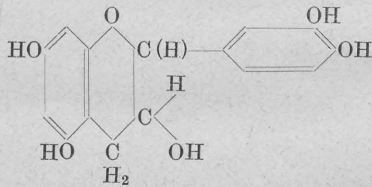
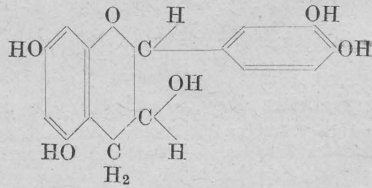
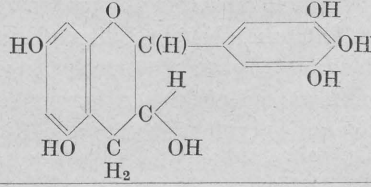
Bezeichnung des Catechins	Struktur	Gehalt in % des Gesamtstoffs
d, l-Catechin		0,4
l-Epicatechin		1,3
d, l-Gallocatechin		2,0



Abb. 10. d, l-Gallocatechin
(Schmelztemperatur 170°C).
Vergrößerung 60fach

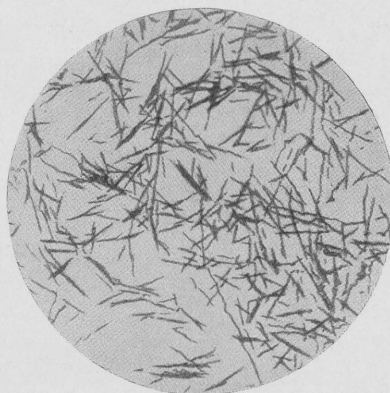


Abb. 11. l-Epigallocatechin
(Schmelztemperatur 218°C).
Vergrößerung 100fach

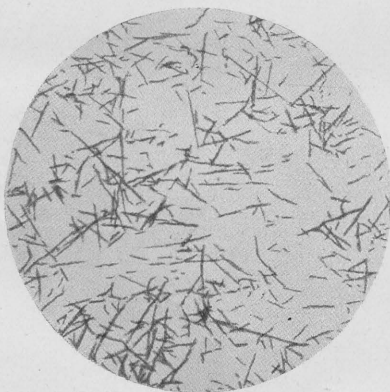


Abb. 12. l-Epicatechingallat
(Schmelztemperatur 235°C).
Vergrößerung 100fach

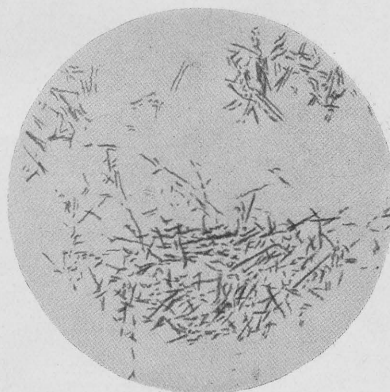


Abb. 13. d, l-Catechin
(Schmelztemperatur 220°C).
Vergrößerung 270fach

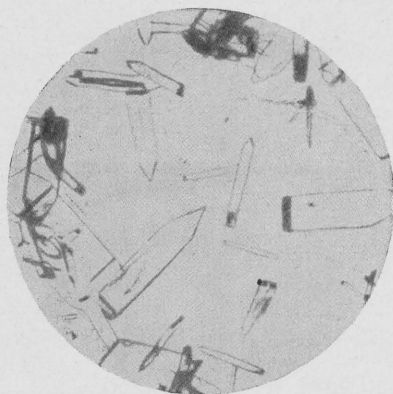


Abb. 14. 1-Epicatechin
(Schmelztemperatur 235—237° C).
Vergrößerung 60fach

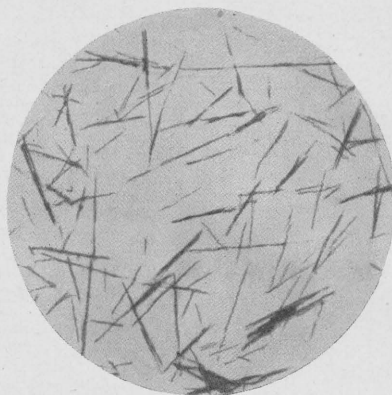


Abb. 15. 1-Epigallocatechingallat
(Schmelztemperatur 213° C).
Vergrößerung 100fach



Abb. 16. Gallusäther des Catechins
von noch nicht geklärter Struktur
(Schmelztemperatur 185° C).
Vergrößerung 270fach

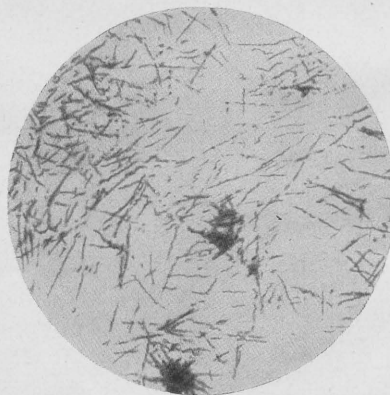


Abb. 17. Quercitrin
(Schmelztemperatur > 256° C).
Vergrößerung 270fach

Tabelle 2. (Fortsetzung)

Bezeichnung des Catechins	Struktur	Gehalt in % des Gesamt- stoffs
1-Epigallocatechin		12,0
1-Epicatechingallat		18,1
1-Epigallocatechingallat		58,1
Gallusäther des Catechins ungeklärter Struktur		1,4
Quercitrin		0,27
Begleitende Pigmente und Gallussäure		5,0
Insgesamt		98,57

Von diesen Catechinen sind vier freie Catechine und drei Catechingallate enthalten. Außerdem wurde eine geringe Menge an Quercitrin (Abb. 17) ausgeschieden, das ein Rhamnosid des Quercetins darstellt und in seiner Struktur den Catechinen nahesteht. Die Gesamtsumme dieser Stoffe beträgt mehr als 98% der Ausgangsmischung. Somit kann die Zusammensetzung des Gerbstoffs aus grusinischem Tee im wesentlichen als aufgeklärt gelten.

Die Verhältniszahlen schwanken in diesem Gemisch zwischen den einzelnen Komponenten in einem hohen Maße. So entfallen beispielsweise ungefähr 58% auf l-Epigallocatechingallat, während d,l-Epicatechin nur 1,3% ausmacht, d,l-Catechin 0,4% usw.

Wir wissen vorläufig nicht, welche von diesen Catechinen für die Teeherstellung „förderlich“ und welche „schädlich“ sind. Die Lösung dieser Frage scheint jedoch jetzt nicht mehr schwierig zu sein. Wir hoffen, dieses für die Praxis so wichtige Problem in allernächster Zeit durch Vergleiche zwischen den Gerbstoffen aus Teeblättern guter und schlechter Sorten klären zu können. A. Bradfield [19], der in den letzten Jahren gleichfalls an der Aufklärung des Teetannins arbeitete, stellte unter den Gerbstoffbestandteilen der indischen Teesorte nur 48% l-Epigallocatechingallat und zugleich bis zu 4% l-Epicatechin fest. J. Deuss [20] erhielt aus Teeblättern aus Java ungefähr 1% Quercitrin, während M. Saprometow [18] in der grusinischen Sorte nur 0,2% dieses Rhamnosids auffand. Alles das zeigt, daß die einzelnen Catechine in ihrem Verhältnis zueinander stark schwanken können. Im Zusammenhang hiermit muß aber auch die Qualität des Teetannins unterschiedlich sein.

Indem wir somit das Studium des Teegerbstoffs mit seiner summarischen Bestimmung im Rohstoff begannen, der in die Teefabriken angeliefert wird, kamen wir allmählich zur Klärung der chemischen Zusammensetzung dieses komplizierten Gemisches.

BIOLOGISCHE WIRKUNG DES TEEGERBSTOFFS

Bevor ich zu den Fragen der Gerbstoffbildung in der Teepflanze und den Umwandlungen übergehe, denen die Gerbstoffe während der Verarbeitung unterliegen, möchte ich auf eine bemerkenswerte Eigenschaft der Teecatechine eingehen, die von uns in gemeinschaftlicher Arbeit mit W. Bukin, K. Powolozkaja und M. Saprometow [21] beobachtet wurde. Es zeigte sich, daß die Resistenz der Blutkapillarwände unter dem Einfluß von Teecatechinen in starkem Maße erhöht und die Ablagerung und Aufnahme von Ascorbinsäure durch den tierischen Organismus vermehrt wurde. Die Catechine des Tees müssen auf Grund dieser Eigenschaften zu denjenigen Stoffen gezählt werden, die über eine stark ausgeprägte Vitamin-P-(C₂)-Wirkung verfügen. In Tabelle 3 sind Versuchsergebnisse angeführt, welche die genannten Wirkungen veranschaulichen.

Die erste Gruppe der Meerschweinchen erhielt in diesem Versuch eine Kost, der die Vitamine C und P entzogen waren. Die zweite Gruppe bekam in der Kost zusätzlich täglich 10 mg Ascorbinsäure peroral. Die dritte Gruppe erhielt

schließlich außer Ascorbinsäure noch 1 mg Gerbstoff, der aus Teeblättern gewonnen worden war. Im Verlauf des Versuches, der 45 Tage dauerte, wurde eine Resistenzmessung der Kapillaren durchgeführt (nach der Größe der Blutergüsse in der Haut beim Anbringen von Vakuumsaugern). Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, betrugen die Blutergüsse bei den Tieren der ersten beiden Gruppen ungefähr 82%, was auf die geringe Resistenz ihrer Kapillaren hinweist. Gleichzeitig überstiegen die Blutergüsse bei Tieren der dritten Gruppe, die täglich 1 mg Teegerbstoff peroral erhielten, nicht 6 bis 7%.

Tabelle 3. Biologische Wirkung des Teegerbstoffs. (Versuche an Meerschweinchen)

Nr. der Gruppe	Ernährungsweise	Haltbarkeit der Kapillaren (in % der Blutergüsse)	Ascorbinsäuregehalt (in mg %)				
			Leber	Milz	Nieren	Nebennieren	Muskeln
1	Hauptdiät (Kontrolle)	82,5	10,6	21,8	8,4	14,6	2,4
2	Desgl. + 10 mg Ascorbinsäure	82,5	13,9	28,3	12,9	46,1	3,1
3	Desgl. + 10 mg Ascorbinsäure + 1 mg Gerbstoff aus Teeblättern..	6,7	21,0	57,3	20,6	73,1	8,0

Nach Beendigung des Versuchs wurden die Tiere seziert. Die Meerschweinchen der ersten beiden Gruppen zeigten offensichtliche Skorbutmerkmale, während sie bei Tieren der dritten Gruppe fehlten. Analysen einzelner Gewebe und Organe der Versuchstiere auf ihren Gehalt an Ascorbinsäure (Tab. 3) zeigten, daß Ascorbinsäure bei Anwesenheit von Teegerbstoff bedeutend besser im Organismus festgehalten wird.

Diese und andere Versuche ermöglichten es, eine umfassendere Prüfung der Teegerbstoff-Präparate in Krankenhäusern Moskaus und des äußersten Nordens anzustellen. Ohne hier auf Einzelheiten dieser interessanten Versuche, die noch fortgesetzt werden, einzugehen, möchten wir nur hervorheben, daß in allen Fällen, in denen bei Kranken eine herabgesetzte Resistenz der Kapillaren festgestellt wird, eine tägliche perorale Gabe von 100 bis 200 mg Teegerbstoff die Permeabilität der Blutkapillaren schnell in einen normalen Zustand bringt und dort, wo die Krankheit durch Störung der Permeabilität hervorgerufen wurde, zur Heilung führt. Untersuchungen von *W. Sondak* zeigten, daß die Resistenz der Kapillaren bei der gleichen Dosierung an Teegerbstoff auch in solchen Fällen wiederhergestellt wird, in denen die Blutgefäße weiterhin einer schädlichen Einwirkung unterliegen (beispielsweise bei der Röntgentherapie).

Von großem Interesse sind auch die Arbeiten von *N. Pankratowa* über die Einwirkung des Teegerbstoffs auf das Zurückhalten der Ascorbinsäure durch den

Organismus. (Diese Untersuchungen wurden in der therapeutischen Klinik des I. Moskauer Medizinischen Instituts durchgeführt; Direktor: Ordentliches Mitglied der Akademie der Medizinischen Wissenschaften der UdSSR *A. L. Mjasnikow*.)

N. Pankratowa stellte fest, daß bei einer Heilbehandlung von Kranken mit Ascorbinsäure in Dosen von je 500 mg täglich peroral vom ersten Tage an eine ansteigende Ascorbinsäureausscheidung im Harn stattfand, was darauf hinwies,

daß der Organismus sich dem Zustand der Sättigung näherte (Abb. 18). Am 6. Tag wurde, nachdem die Ascorbinsäureausscheidung bereits 260 mg erreicht hatte, Teegerbstoff (je 150 mg täglich) in die Kost aufgenommen. Die Ascorbinsäureausscheidung verringerte sich daraufhin sofort, obwohl die tägliche Ascorbinsäureeinnahme durch den Organismus dieselbe blieb. Das weist darauf hin, daß der Organismus unter Einwirkung des Teetannins die Fähigkeit erlangte, Ascorbinsäure anzusammeln. Der Körper erhielt so die Möglichkeit, in den nächstfolgenden 6 Tagen eine immer größere Menge des zugeführten Vitamins festzuhalten. Erst nachdem auch diese Sättigungsgrenze erreicht war (am 12. Versuchstag), setzte beim Kranken wieder eine verstärkte Ascorbinsäureausscheidung ein, obwohl die Vitamin-C- und Tannindosen dieselben blieben.

Ähnliche Ergebnisse wurden von *N. Pankratowa* auch bei acht anderen Patienten erhalten. Das gestattet, die beschriebene Erscheinung für gesetzmäßig zu halten.

Ich habe nicht die Möglichkeit, hier ausführlicher auf den Wirkungsmechanismus des Teegerbstoffs als biologischem Faktor einzugehen, da uns das

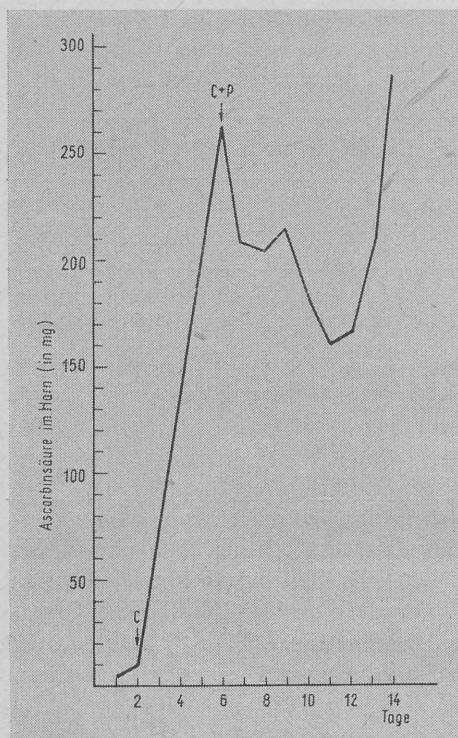


Abb. 18. Die Ascorbinsäureausscheidung im Harn bei einer täglichen Einnahme von 500 mg Ascorbinsäure durch den Kranken

Durch den Pfeil C wurde der Beginn der Ascorbinsäurezufuhr und durch den Pfeil C+P der Beginn der Zufuhr von Ascorbinsäure zusammen mit 150 mg Teegerbstoff gekennzeichnet

vom Hauptthema abbringen und zur Betrachtung der reichhaltigen, aber noch ziemlich widerspruchsvollen Fachliteratur über die Wirkung des Vitamins P bringen würde (s. beispielsweise *J. Lavollay* [22], *J. Beiler* und *G. Martin* und Mitarbeiter [23, 24] u. a.).

Wir wissen noch nicht, welches Catechin des Teegerbstoffs über die stärkste Vitamin-P-Wirkung verfügt. Wir möchten nur darauf hinweisen, daß sich l-Epi-

catechin, das von uns parallel mit dem Tanningpräparat untersucht wurde, in biologischer Hinsicht gegenüber dem Gesamtgerbstoff als schwächer erwies [21]. Das gestattet anzunehmen, daß unter den anderen Teecatechinen Vertreter mit einer bedeutend größeren Aktivität vorhanden sind. Die Wirksamkeit des Teetannins als Vitamin P ist, nach bisher durchgeführten Versuchen zu urteilen, so groß, daß der Tee bereits bei einem gewöhnlichen Verbrauch (insbesondere der grüne Tee) den Bedarf unseres Organismus an kapillarkräftigenden Stoffen und eine gute Ascorbinsäureaufnahme gewährleisten kann. Wenn man noch hinzufügt, daß Tee reich an Nicotinsäure (Vitamin PP) und an Thiamin (Vitamin B₁) (*Jegorow* [25]) ist und auch merkliche Mengen an Riboflavin und an Pantothenensäure enthält (*E. Bradford* und *E. Hughes* [26]), so werden wir zu der Schlußfolgerung kommen, daß man der Teeversorgung der sowjetischen Bevölkerung eine große Beachtung schenken muß, da man auf diesem Wege den Bedarf unseres Organismus an verschiedenen Vitaminen weitgehend decken kann.

SYNTHESE DER GERBSTOFFE IN TEEBLÄTTERN

Die große Bedeutung der Gerbstoffe des Tees, die in den vorhergehenden Untersuchungen festgestellt wurde, ließ die Klärung des biologischen Syntheseweges für diese Gruppe von Verbindungen besonders interessant erscheinen. Eine solche Klärung wäre nicht nur für die Praxis von großer Wichtigkeit, da von ihr derartige Beobachtungen zur Steigerung der Gerbstoffbildung in der Pflanze ausgewertet werden könnten, sondern auch für die allgemeine Biochemie, für die die Frage nach der Entstehung des Phenolringes im pflanzlichen und tierischen Organismus bis jetzt nicht nur ungeklärt war, sondern nicht einmal experimentell in Angriff genommen wurde.

Alle Organe der Teepflanze, beginnend mit den Spitzen der Knospen und abschließend mit den Holzfasern und den Spitzen der Würzelchen, enthalten Gerbstoffe [27]. Eine Ausnahme bilden nur ruhende Samen, in deren Kotyledonen und Keimen Stoffe von Phenolcharakter fehlen. Wie *W. Gogia* [28] zeigte, entstehen jedoch bereits in den ersten Stunden nach dem Keimen des Samens Catechine, deren Synthese, nachdem sie einmal begonnen hat, im Laufe des ganzen vieljährigen Lebens der Teepflanze nicht mehr aufhört.

Da die Gerbstoffsynthese in keimenden Teesamen auch bei Lichtmangel stattfindet, können wir hier auf eine kritische Betrachtung der Hypothese, welche die Entstehung der Polyphenole mit einem Photosyntheseprozess in Zusammenhang bringt, verzichten. Wir wollen vielmehr direkt auf die Frage eingehen, ob die Gerbstoffbildung aus Zucker (Hexose) möglich ist. Diese Ansicht ist jetzt sehr weit verbreitet und wird auch in der wissenschaftlichen Fachliteratur und in Lehrbüchern vertreten. Für die Aufstellung dieser Hypothese lagen übrigens keine experimentellen Ergebnisse vor. Sie beruht vielmehr auf der auffallenden Einfachheit, mit der es gelingt, eine solche Umwandlung auf dem Papier darzustellen.

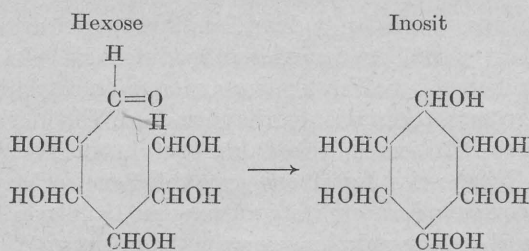


Abb. 19

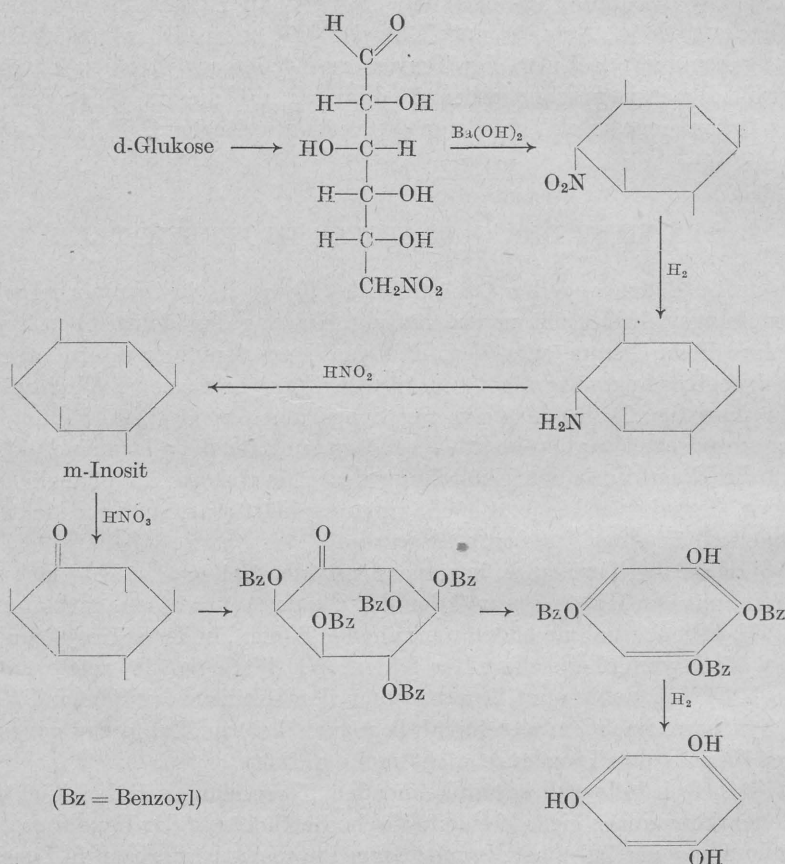


Abb. 20

Gemäß diesem Schema muß sich das Hexosemolekül zuerst in Inosit umwandeln, was man sich so vorstellen kann, daß der Wasserstoff vom sechsten Kohlenstoffatom zum ersten wandert. Im weiteren Reaktionsverlauf müssen dem Inosit Wasserstoffatome und Hydroxyle entsprechend drei Molekülen Wasser entzogen werden. Hierbei kann man, je nachdem wie die Abspaltung dieser

Gruppen vor sich geht, die Bildung von Phloroglucin, d. h. eines Triphenols mit symmetrischer Stellung der Oxygruppen oder von Pyrogallol, d. h. eines Triphenols mit benachbarter Stellung der Hydroxyle, erwarten. Trotz der scheinbaren Einfachheit einer derartigen Umwandlung stieß die praktische Durchführung dieser Reaktionen in den Arbeiten der organischen Chemiker auf große Schwierigkeiten. Erst in allerletzter Zeit fanden J. Grocheintz [29] und Th. Posternak [30] einen verhältnismäßig einfachen chemischen Weg zur Überführung von d-Glucose in m-Inosit, was zusammen mit der Inositverwandlung zu Phloroglucin, die vorher von Th. Posternak [31] beschrieben wurde, ein vollständiges Bild dieser Synthese (Abb. 20) ergab.

Was aber die Möglichkeit der analogen Umwandlung auf biochemischem Wege anbelangt, so blieb diese Frage, wie bereits hervorgehoben wurde, lange Zeit unerforscht. Erst nachdem K. Dschemuchadse die wechselseitigen Beziehungen zwischen Zucker und Gerbstoffgehalt in Teeblättern (Abb. 21) eingehend erforscht hatte, war eine Grundlage dafür vorhanden, daß man sich mit großer Überzeugung für eine Ableitung der Gerbstoffe aus dem Kohlenhydratstoffwechsel aussprechen konnte (Abb. 21).

Solche Kurven können jedoch, so glatt sie auch erscheinen mögen, nicht als Beweis für eine Kohlenhydratherkunft der Polyphenole dienen. Daher wurde von uns ein eingehenderes Studium dieser Frage aufgenommen. Bereits die ersten Versuche, die von N. Krjukowa [32] durchgeführt wurden, zeigten, daß in Teeblättern ständig Inosit enthalten ist, dessen Menge zwischen 0,7% bis 1,2% des Trockengewichtes schwankt. Wie aus Tabelle 4 zu sehen ist, befindet sich ein Teil des Inosits in den Blättern in freiem Zustand. Ein Teil ist glykosidisch gebunden, und der dritte Teil schließlich wird erst nach einer langwierigen Säurehydrolyse frei. Es ist auch charakteristisch, daß der gebundene Inosit mit zunehmendem Alter der Blätter in den freien Zustand übergeht, ohne daß sich der Gesamtgehalt an Inosit ändert.

Die Gesamtheit des Inosits erwies sich sowohl in der Schmelztemperatur [32] als auch in der biologischen Aktivität [33] als eine Zwischenform, d. h., er

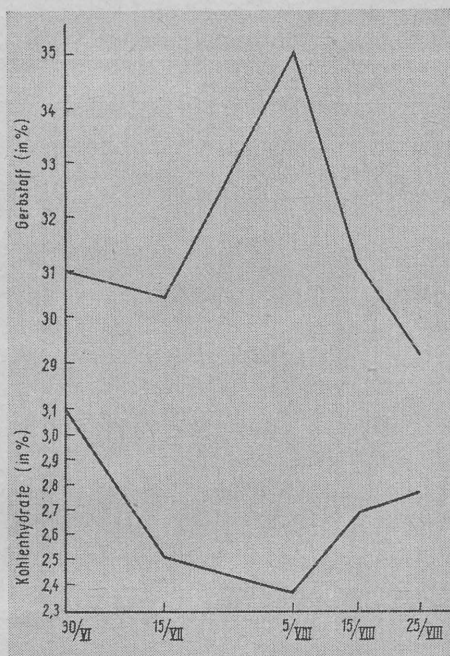


Abb. 21. Entgegengesetzte Abhängigkeit zwischen dem Gehalt an Kohlenhydraten und Gerbstoff in Teeblättern im Laufe der Vegetationsperiode
(für den Bezirk Zulukidse)

entsprach in seiner Konfiguration am meisten der d-Glykose, aus der man seine Bildung nach folgendem Schema darstellen konnte (Abb. 22).

Tabelle 4. Verteilung verschiedener Inositverbindungen
in jungen und ausgewachsenen Teeblättern (in mg auf 1 g Trockensubstanz)

Inosit-Form	Im jungen Blatt	Im ausgewachsenen Blatt
Freie Form	1,33	4,61
Glykosidisch gebundene Form	1,15	0,92
Durch Säurehydrolyse abspaltbar	5,34	2,30
Insgesamt	7,82	7,83

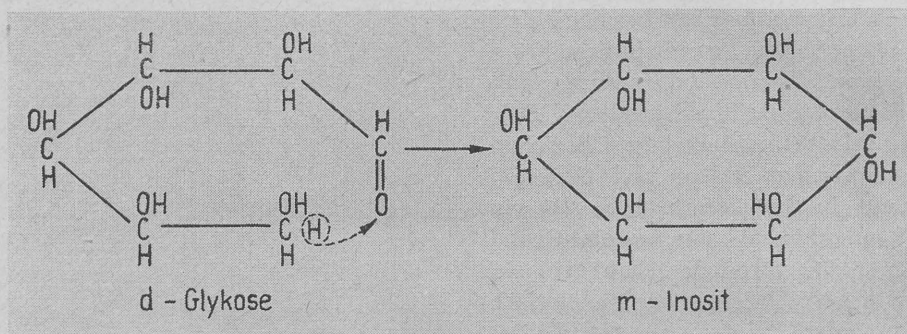


Abb. 22

Dieser Umstand hatte eine wesentliche Bedeutung für weitere Versuche, in denen eine Synthese des Mesoinosits aus verschiedenen Vorstufen [34, 35] experimentell hervorgerufen werden sollte.

In Teeblättern, die wir mit Glucoselösung infiltrierten, konnten wir tatsächlich jedesmal die Bildung von Mesoinosit beobachten, dessen Menge im Verlaufe einer Stunde um 10 bis 12% (Tab. 5) zunahm. Mit derselben Geschwindigkeit findet übrigens die Mesoinositbildung in Teeblättern sowohl aus Fructose als auch aus Mannose statt, die in ihrer Struktur der Glucose ähneln und mit ihr eine gemeinsame Enolform aufweisen.

Tabelle 5. Synthese des Mesoinosits in Teeblättern aus verschiedenen Monosen
(in mg auf 1 g Trockensubstanz im Verlaufe einer Stunde)

Infiltrierter Zucker	Synthetisierter Mesoinosit	Infiltrierter Zucker	Synthetisierter Mesoinosit
Glucose	0,9	Galaktose	0,0
Fructose	1,1	Rhamnose	0,0
Mannose	0,8	Arabinose	0,2

Zucker anderer Konfiguration verwandeln sich in den Teeblättern nicht in Mesoinosit oder in andere Inositformen. Daher kann man für den vorliegenden Prozeß einen spezifischen Verlauf über die Enolform annehmen, die allen drei Zuckerarten gemeinsam ist.

Der Gehalt an Monosen ist in Teeblättern jedoch nicht sehr groß, und ihre Hauptmasse liegt für gewöhnlich in Form von Hexose-Phosphorsäure-Estern vor (A. Nisharadse [36]); Saccharose und einige Glykoside sind für das Teeblatt charakteristischer (Abb. 23).

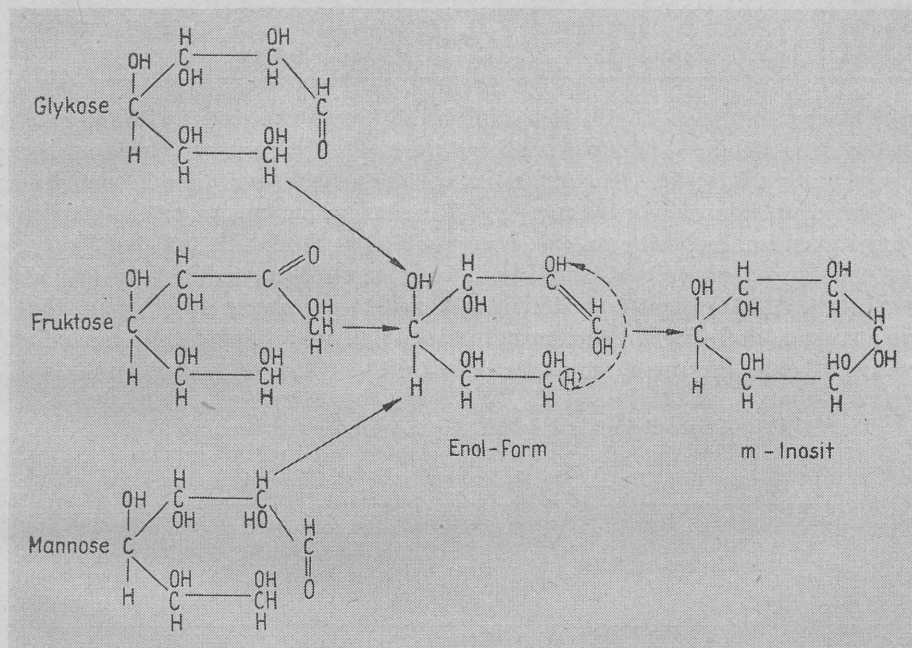


Abb. 23

Man konnte daher erwarten, daß energiereiche Glucosereste, die zum Molekül der Phosphorsäure-Ester oder der zusammengesetzten Zucker gehören, leichter als freie Zucker in Inosit übergeführt werden. In Wirklichkeit geht, wie Versuche zeigten, die Mesoinositbildung in Teeblättern aus Verbindungen, in denen α - und β -Glucosereste enthalten sind, etwas schneller vor sich (Tab. 6).

Eine Ausnahme bildet nur Maltose, die (wahrscheinlich mangels eines entsprechenden Enzymsystems) für die vorliegende Synthese überhaupt nicht ausgewertet wird. Wir kommen somit zu der Schlußfolgerung, daß für eine biologische Inositsynthese eine vorherige Aktivierung der Hexose erforderlich ist. Das wird auf dem Wege der glykosidischen Bindung der Hexose erreicht.

Die Mesoinositmenge ändert sich im Teeblatt im Laufe eines Tages ziemlich gesetzmäßig, sie vergrößert sich tagsüber und verringert sich nachts [35]. Das

Tabelle 6. Die Mesoinositsynthese in Teeblättern aus Glykosiden
(in mg auf 1 g Trockensubstanz im Verlaufe einer Stunde)

Infiltrierte Zuckerverbindung	Stereoisomere Form	Gebildeter Mesoinosit
Glucose	α - und β -	0,9
Glucose-1-Phosphat	α -	2,9
Saccharose	α -Glucose β -Fructose	3,0
Salicin	β -	4,4
Arbutin	β -	2,3
Maltose	α -	0,0

weist darauf hin, daß Inosit kein Endprodukt, sondern eine Zwischenstufe in irgendeinem ständig ablaufenden Prozeß darstellt. Ein weiteres Studium dieser Erscheinung zeigte, daß je energischer der Mesoinosit aus diesem oder jenem Vorgänger gebildet wird, eine um so größere Polyphenolmenge mit m-ständigen Oxygruppen im Teeblatt entsteht. Dagegen führen Stoffe, die für eine Synthese des Mesoinosits ungeeignet sind, auch nicht zur Polyphenolbildung [37]. Die angeführte Abhängigkeit äußert sich so konstant und sogar in gewissem Grade proportional, daß dieses dazu anregt, nach dem ursächlichen Zusammenhang zwischen beiden Prozessen zu suchen (Tab. 7).

Tabelle 7. Abhängigkeit zwischen der Mesoinositsynthese in Teeblättern
und der Anhäufung von Polyphenolen mit m-OH-Gruppen
(in mg auf 1 g Trockensubstanz im Verlaufe einer Stunde)

Infiltrierte Stoffe	Mesoinosit-zunahme	Polyphenol-zunahme mit m-Oxygruppen (Phloroglucin)
Glucose	0,9	1,3
Fructose	1,1	2,6
Glucose-1-Phosphat	2,9	4,3
Saccharose	3,0	5,2
Maltose	0,0	0,0
Rhamnose	0,0	0,0
Glycerinaldehyd	0,0	0,0
Glykolaldehyd	0,0	0,0
Glycerin	0,0	0,0
Brenztraubensäure	0,4	—

Die erhaltenen Ergebnisse gaben bereits Anlaß anzunehmen, daß sich die Synthese der Polyphenole in Teeblättern aus Zucker über die Zwischenstufe von Mesoinosit vollzieht. Die Möglichkeit war jedoch nicht ausgeschlossen, daß Hexosen nicht unmittelbar für die entsprechende Umwandlung ausgewertet werden, sondern vorher einem Zerfall in Triosen oder Biosen unterliegen, aus denen dann auf dem Wege einer Resynthese Mesoinosit entstehen kann (Abb. 24).

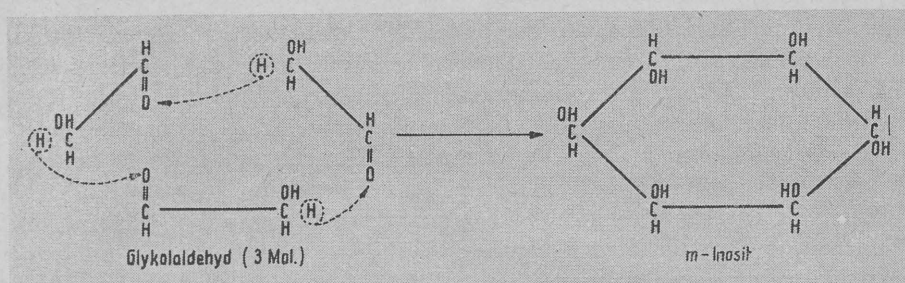


Abb. 24

Die experimentelle Überprüfung einer solchen Möglichkeit bestätigte diese Annahme nicht, denn sie zeigte, daß Glycerinaldehyd, Glykolaldehyd, Glycerin und Brenztraubensäure nach der Infiltration in Teeblätter praktisch keine Bildung von Inosit oder Polyphenolen hervorriefen (s. Tab. 7).

Zu den Catechinen des Teeblattes gehören neben Polyphenolen mit m-Oxygruppen (Phloroglucin) auch Polyphenole mit o-ständigen und vicinalen Hydroxylgruppen. Letztere (die vicinalen) sind für das Teetannin besonders charakteristisch und sind darin in Mengen bis zu 19,5% enthalten [38]. Wie Versuche zeigten, können Polyphenole mit einer vicinalen Stellung der Oxygruppen gleichfalls, wenn auch in geringerem Umfang als m-Polyphenole (Tab. 8), aus Mesoinosit entstehen.

Tabelle 8. Bildung von Polyphenolen mit einer m-ständigen und vicinalen Oxygruppe aus Mesoinosit und einigen ihm verwandten Verbindungen (in mg OH-Gruppen auf 1 g Trockensubstanz im Verlaufe einer Stunde)

Infiltrierter Stoff	Struktur	Meta-OH	Vicinales OH
Mesoinosit		1,90	0,98
Quercit		1,50	0,00
Inosose		0,00	0,00
Chinasäure		0,30	1,78

Die weitere Umwandlung der Polyphenole in Catechine verschiedener Struktur ist noch unbekannt. Unerforscht bleiben vorläufig auch die Fermentsysteme, welche diese Reaktionen katalysieren. Die erhaltenen Ergebnisse unterrichten uns jedoch bereits in gewissem Grade über diese neue Frage, indem sie den Weg markieren, nach dem in den Organismen die Umsetzung der Stoffe mit einer offenen Kohlenstoffkette zu Verbindungen mit Phenolcharakter stattfindet.

Berechnungen der Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung der Zucker in Mesoinosit und weiterhin in Polyphenole abläuft, wurden auf Grund einiger Versuchsergebnisse mit ausgewachsenen Blättern gemacht. Sie zeigten uns, daß im Laufe eines Tages bei gleichmäßigem Verlauf dieses Prozesses etwa 40% der Assimilationsprodukte, die am Tage im Blatt entstehen, auf diesem Wege einer „Phenolisierung“ unterliegen können. Diese Geschwindigkeit reicht vollkommen aus, den entsprechenden Prozeß als Hauptweg der Polyphenolbildung anzusehen, der einen hohen Gerbstoffgehalt in allen Organen der Teepflanze gewährleisten kann.

Die Synthese des Phenolringes aus Hexose stellt in energetischer Hinsicht einen klar ausgeprägten exergischen Prozeß dar. Das kann durch eine Skizze veranschaulicht werden, in der die Stoffe, die sich an diesem Prozeß beteiligen, entsprechend ihren Verbrennungswerten in verschiedenen Höhen angeordnet sind (Abb. 25).

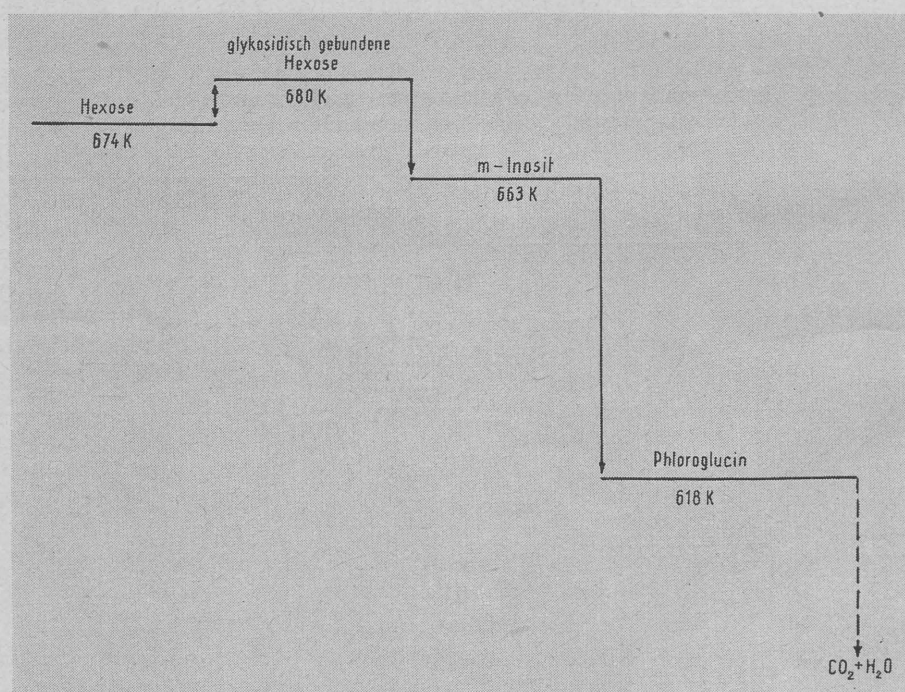


Abb. 25

Wenn man die freie Energie der Hexose mit 674 Kal annimmt, so muß durch die glykosidische Bindung ein Rest von einigen Kalorien freier Energie auf das Gramm-Molekül verbleiben. Die Energie der Glykosidbindung wird, z. B. im Fall der Saccharose, die für die Inositsynthese eine besonders gut geeignete Verbindung darstellt, mit 6 Kal ausgedrückt. Daher ist die glykosidgebundene Hexose, die auf dem Schema der freien Hexose folgt, mit einem Vorrat an freier Energie eingeordnet, die 680 Kal entspricht. Diese erste Reaktion stellt für die Pflanze infolge des unbedeutenden Unterschiedes im Energiegehalt der Partner eine reversible Reaktion dar, obwohl sie in einer Richtung einen ständigen Zustrom an Energie benötigt, die beim Atmungsprozeß entsteht.

Die Umwandlung von Hexose in Mesoinosit und insbesondere von Mesoinosit in Phloroglucin ist von einem so bedeutenden Sinken der freien Energie begleitet, daß die Möglichkeit eines entgegengesetzten Verlaufs dieses Prozesses kaum wahrscheinlich ist. Diese Schlußfolgerung stimmt mit unseren experimentellen Ergebnissen überein. Wir konnten keine entgegengesetzte Umwandlung des Phloroglucins, das in Teeblätter infiltriert wurde, in Inosit, geschweige denn in Zucker beobachten [37, 39].

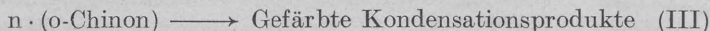
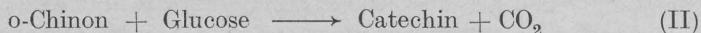
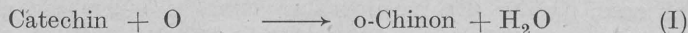
Man darf daher die physiologische Rolle der Polyphenole und der Gerbstoffe in der Pflanze nicht darin sehen, daß sie der Aufspeicherung von Energie dienen, wie es einige ausländische Gelehrte taten, indem sie die Umwandlung von Gerbstoffen in Zucker, Stärke, Fette und dgl. für möglich hielten [40 bis 42 u. a.]. Man muß ihre physiologische Bedeutung für die Pflanze vielmehr aus den Umwandlungsmöglichkeiten ableiten, die in der Phenolstruktur selbst und aus dem Zusammenwirken dieser Pflanzenstoffe mit anderen begründet sind.

Die Möglichkeit, daß Polyphenole höheren Pflanzen als Energiequelle dienen, wurde bis jetzt noch nicht erwiesen. Wir wissen jedoch aus den Arbeiten von *W. Tausson* [43, 44] u. a., daß viele Mikroorganismen zu einer solchen Verwertung befähigt sind. *W. Evans* [45] wie auch *W. Parr*, *R. A. Evans* und *W. C. Evans* [46] studierten eingehend die Entwicklung des Bodenmikroorganismus *Vibrio cuneata* auf Phenol als energetischem Stoff und zeigten, daß der Prozeß mit einer Angliederung einer oder einiger Oxygruppen an das Phenol beginnt. Hierauf reißt der Ring auf unter Bildung von β -Keto-Adipinsäure, die sich dann in Bernstein-, Essig-, Ameisen-, Oxal- und Kohensäure verwandelt. Das Aufbrechen des Phenolringes auf biochemischem Wege führt somit nicht zur Bildung von Inosit oder Zucker, sondern erfolgt unter starker Einwirkung oxydierender Fermente und ist von weiteren Verlusten an freier Energie begleitet.

VERÄNDERUNG DER GERBSTOFFE DES TEEBLATTES WÄHREND DER ATMUNG UND BEI DER FERMENTATION

A. Oparin [47] äußerte bereits im Jahre 1935 den Gedanken, daß die intensiven oxydativen Umwandlungen, denen der Teeerbstoff bei der Fermentation der zerquetschten Gewebe unterliegt, den Oxydationsprozessen verwandt sind, die in einem normal atmenden Teeblatt ablaufen. Dieser Gedankengang wurde

späterhin von sowjetischen [48] und ausländischen Forschern [49] unterstützt. Gemäß dieser Auffassung kann der Zusammenhang zwischen Atmung und Fermentation schematisch durch nachfolgende drei Gleichungen dargestellt werden:



Der normale Atmungsprozeß wurde im wesentlichen durch die zwei ersten Gleichungen ausgedrückt, gemäß denen o-Chinon eine vermittelnde Rolle bei der Übertragung des Wasserstoffs vom oxydierten Substrat (das bedingt als Glucose bezeichnet wurde) auf den Sauerstoff ausübt. Die Oxydationsgeschwindigkeit des Catechins zu o-Chinon (I) und die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reduktion (II) wurden bei diesem Prozeß so ausgeglichen, daß eine o-Chinon-Anhäufung in normal atmenden Zellen nicht erfolgt. Die Reaktion (III), die auf der Fähigkeit der o-Chinone beruht, sich leicht unter Bildung von dunkelgefärbten Endprodukten zu kondensieren, findet daher im lebenden Blatt nicht statt.

Wie übrigens von N. Krjukowa [9, 50] gezeigt wurde, gehen mit dem Altern des Teeblattes eine allmähliche Abnahme an Catechin und relative Ansammlung von kondensierten Stoffen in seinen Geweben einher. Das gibt Anlaß anzunehmen, daß der normale Atmungsprozeß, wenn er auch im wesentlichen durch die zwei ersten Gleichungen charakterisiert wird, immerhin nicht vollkommen frei von einer Kondensation der phenolischen Vermittlung der Atmung ist, d. h. in sich in gewissem Grade auch die Gleichung (III) des Schemas einschließt.

In den zerstörten Zellen wird, wie das Akademiemitglied A. Oparin hervorhob, vor allem die fermentative Übertragung des Respirations-Wasserstoffes auf o-Chinon gehemmt, d. h., die zweite Reaktion fällt praktisch aus. Das entstehende o-Chinon (I) sammelt sich im Stoffwechsel an und unterliegt einer Verdichtung zu gefärbten Stoffen (III).

Das Schema von A. Oparin wurde von uns einer experimentellen Überprüfung unterzogen [51]. Wir gingen zu diesem Zweck von der Annahme aus, daß die Wasserstoffübertragung auf o-Chinon (I) nicht mehr in genügend hohem Maße stattfinden kann, wenn es gelingt, den Gehalt an „Atmungsstoff“ in unverletzten, gerbstoffreichen Zellen auf einen sehr niedrigen Stand zu bringen. Dann wird der Atmungsprozeß, im Falle der Richtigkeit der diskutierten Auffassung, den Weg der Fermentation, d. h. gemäß den Gleichungen (I) und (III), gehen müssen, was zu einer oxydativen Kondensation der Gerbstoffe in den unverletzten Zellen führt.

Indem wir Teeblätter einem lang andauernden Hungerzustand (durch Aufbewahren im Dunkeln) unterwarfen, konnten wir uns davon überzeugen, daß der Atmungskoeffizient der Gewebe jedesmal stark sank und sich die Blattflächen mit rotbraunen Flecken bedeckten, die für fermentierende, zerdrückte Gewebe charakteristisch sind, wenn der Gehalt der Zucker um 1 bis 2 mg (auf 1 g Trockensubstanz des Blattes) fiel (Abb. 26). Die Zellen mit dem braun gewordenen Gerb-

stoff waren jedoch in den entsprechenden Versuchen mechanisch nicht nur unzerstört, sondern vollkommen lebentätig geblieben, worauf man nach der gut ausgeprägten Plasmolyse, die sie in hypertonischer Saccharoselösung zeigten, schließen konnte.

Diese Versuche zeigten somit, daß die Atmung in Teeblättern bei Mangel an „Atmungsstoff“ wie auch bei einer mechanischen Zerstörung der Zellen einen Fermentationscharakter annimmt, was den Gesichtspunkt von *A. Oparin* über einen physiologischen Zusammenhang zwischen Atmung und Fermentation bestätigt. Durch Versuche von *S. Manskaja* [52], *M. Bokutschawa* [53], *R. Tatarskaja* [54] u. a. wurde eine überaus aktive Peroxydase und eine Polyphenoloxydase in den Blättern der grusinischen Tee-Abart festgestellt. Ein großer Teil dieser Fermente hängt, wie *M. Bokutschawa* und *T. Schubert* [55] zeigten, mit Strukturgebilden der Zellen zusammen (anscheinend mit Chloroplasten) und geht nicht in Lösung über. Diese beiden Fermente verfügen jedoch auch im gebundenen Zustand über eine hohe Aktivität, indem sie Polyphenole und Catechine energisch oxydieren.

Die Vermutung einiger Gelehrter (s. beispielsweise *S. Deb*, *E. A. Roberts* [56]), daß in Teeblättern gleichfalls Ascorbinase, Tyrosinase und Cytochromoxydase enthalten seien, fand sich in der Arbeit von *A. Oparin* und *T. Schubert* [57], die diese Frage sorgfältig untersuchten, nicht bestätigt. Auch Flavoproteinfermente wurden im Teeblatt nicht festgestellt. Das System der Oxydationsfermente des Teeblattes

zeichnet sich somit durch eine große Einfachheit und zugleich hohe Aktivität aus.

Die Einwirkung der Peroxydase und der Polyphenoloxydase auf Teecatechine, die scheinbar ziemlich ähnlich sein müßte, führt in Wirklichkeit zur Bildung von verschieden gefärbten Produkten. Während Polyphenoloxydase rotbraun gefärbte Produkte liefert, ergibt die Peroxydase, indem sie die Teecatechine nicht weniger energisch oxydiert, blaßrosa oder milchfarbig weiße Körper [58].

Die Umwandlungen, denen Catechine unter der Peroxydasewirkung unterliegen, sind uns zur Zeit noch wenig bekannt. Diejenigen Reaktionen, die unter Mitwirkung der Polyphenoloxydase stattfinden, sind aber besser erforscht. Wir werden daher hier nur auf solche Gesichtspunkte des Fermentationsprozesses

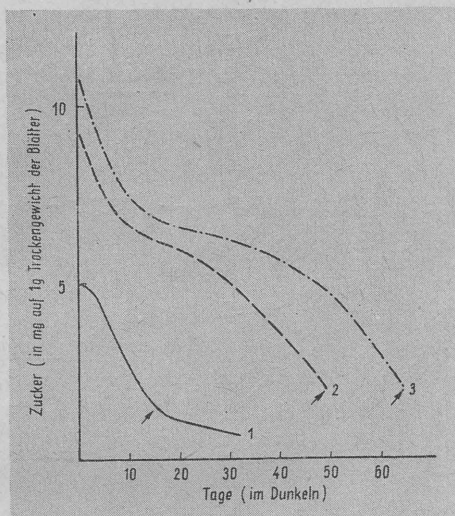


Abb. 26. Fermentation, die beim Sinken des Zuckergehaltes in lebenden Blättern stattfindet

1 — in jungen Blättern, 2 — in ausgewachsenen Blättern, 3 — in alten Blättern
Die Pfeile zeigen den Beginn des Auftretens von braunen Flecken an

näher eingehen, die unmittelbar oder indirekt mit einer Polyphenoloxydase-wirkung zusammenhängen.

Die Brenzcatechinoxidation durch Polyphenoloxydase kann als einfachstes Beispiel für die Polyphenoloxydasewirkung dienen. Man mußte erwarten, daß diese Reaktion in der Übertragung von zwei Wasserstoffatomen der Oxygruppen auf den durch Enzym aktivierten Sauerstoff besteht und infolgedessen Wasser und o-Chinon (Abb. 27, 1) entstehen. Diese Reaktion erwies sich jedoch in Wirklichkeit als komplizierter. Das folgte schon daraus, daß für eine völlige Oxydation des Brenzcatechins durch Polyphenoloxydase nicht 1, sondern 1,5 und in einigen Fällen sogar 2 und 3 Sauerstoffatome verbraucht wurden [59, 61].

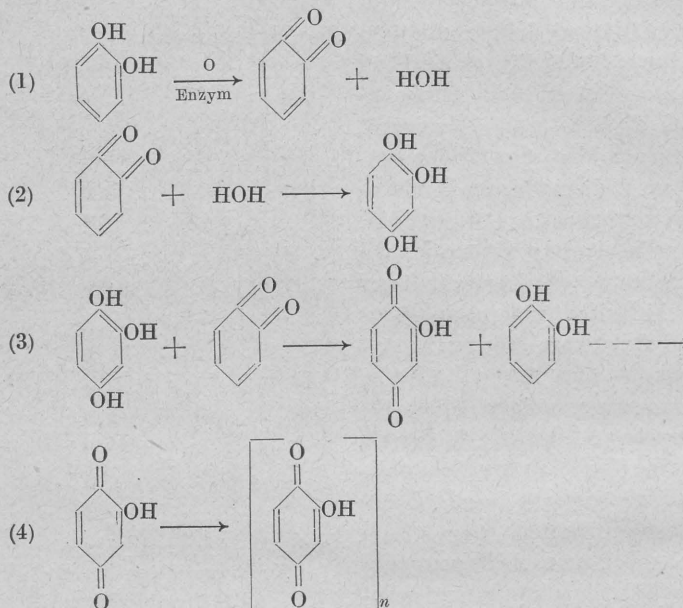


Abb. 27

Dasselbe findet auch bei der Oxydation der Catechine des Teeblattes statt. Wie es von uns gemeinsam mit *M. Saprometow* gezeigt wurde, werden insbesondere bei der Oxydation von l-Epicatechin oder von l-Epicatechingallat durch Tee-polyphenoloxydase im Durchschnitt 2 Wasserstoffatome auf 1 Mol des Stoffes verbraucht. Bei einer Oxydation der Catechine mit vicinaler Stellung der Oxygruppen, des l-Epigallocatechins und des l-Epigallocatechingallats, verbraucht man ungefähr $1\frac{1}{2}$ Sauerstoffatome.

Weiterhin wurde gezeigt, daß o-Chinon, das sofort entsteht, ziemlich schnell (im Laufe von 30 bis 40 Minuten) wieder verschwindet, indem es sich ohne Mitwirkung eines Fermentes in Polyphenol verwandelt, das bei Anwesenheit eines Enzyms nochmals oxydiert werden kann [62, 63, 64]. Unter den zahlreichen Hypothesen, die diese Erscheinungen zu erklären versuchen, scheint das Schema,

das von *H. Wagreich* und *J. M. Nelson* [62] vorgeschlagen wurde, am stichhaltigsten zu sein (Abb. 27). o-Chinon, das gemäß dieser Auffassung auf fermentativem Wege entsteht (Abb. 27, 1), wird unter Aufnahme der Elemente des Wassers zu Oxyhydrochinon reduziert (Abb. 27, 2). Dieses Produkt kann entweder selbst einer nochmaligen Oxydation durch Polyphenoloxydase unterliegen oder an noch nicht reduziertes o-Chinon Wasserstoffatome seiner p-ständigen Oxygruppen abgeben, indem es sich selbst in p-Oxychinon verwandelt und o-Chinon zu Brenzcatechin reduziert (Abb. 27, 3). Brenzcatechin wird durch Enzym wiederum oxydiert und p-Oxychinon, das zu einer Umwandlung unter Aufnahme der Elemente des Wassers nicht mehr fähig ist, zu dunkel verfärbten Produkten unbekannter Struktur (Abb. 27, 4) kondensiert.

Die Beständigkeit der Chinone, die auf der Geschwindigkeit beruht, mit der sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers reduziert werden, ist für verschiedene Stoffe bei weitem nicht gleich. So konnten wir uns beispielsweise, indem wir eine schnelle Oxydation verschiedener Polyphenole zu Chinonen mittels Ceroxydsalzen vornahmen, davon überzeugen, daß sich o-Chinon, das aus l-Epicatechin erhalten wurde, durch eine bedeutend geringere Resistenz auszeichnet und schon in den ersten 15–20 Minuten reduziert wird (Abb. 28).

Die Chinonformen der Polyphenole mit vicinaler Stellung der Oxygruppen sind anscheinend noch weniger resistent, da sie nur in den ersten Sekunden nach der Oxydation der Polyphenole festgestellt werden können.

Das Suchen nach freien Chinonen in den fermentierenden Teeblättern war von keinem Erfolg gekrönt. Nur in einzelnen Fällen gelang es uns, in den ersten Minuten nach dem Zufügen einer hochaktiven Polyphenoloxydase zur Teetanninlösung Chinonspuren festzustellen, die mit so großer Geschwindigkeit verschwanden, daß man es nicht mit einer Reduktion unter Aufnahme der Elemente des Wassers erklären konnte.

Um die Prozesse, die während der Fermentation in Teeblättern vor sich gehen, besser zu verstehen, ist es erforderlich, die Grundeigenschaften der Chinone im Auge zu haben, die für ihr Verhalten sowohl in einfacheren als auch in komplizierten Medien maßgeblich sind. Eine dieser Eigenschaften beruht auf der klar ausgeprägten Fähigkeit der Chinone, auf Kosten des Wasserstoffs der verschiedenen begleitenden Stoffe zu Polyphenolen reduziert zu werden.

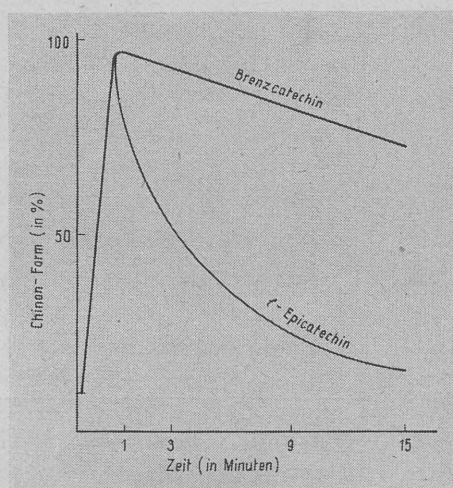


Abb. 28. Stabilität der Chinonformen des Brenzcatechins und des l-Epicatechins, die mit Hilfe von $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ durch Oxydation erhalten wurden

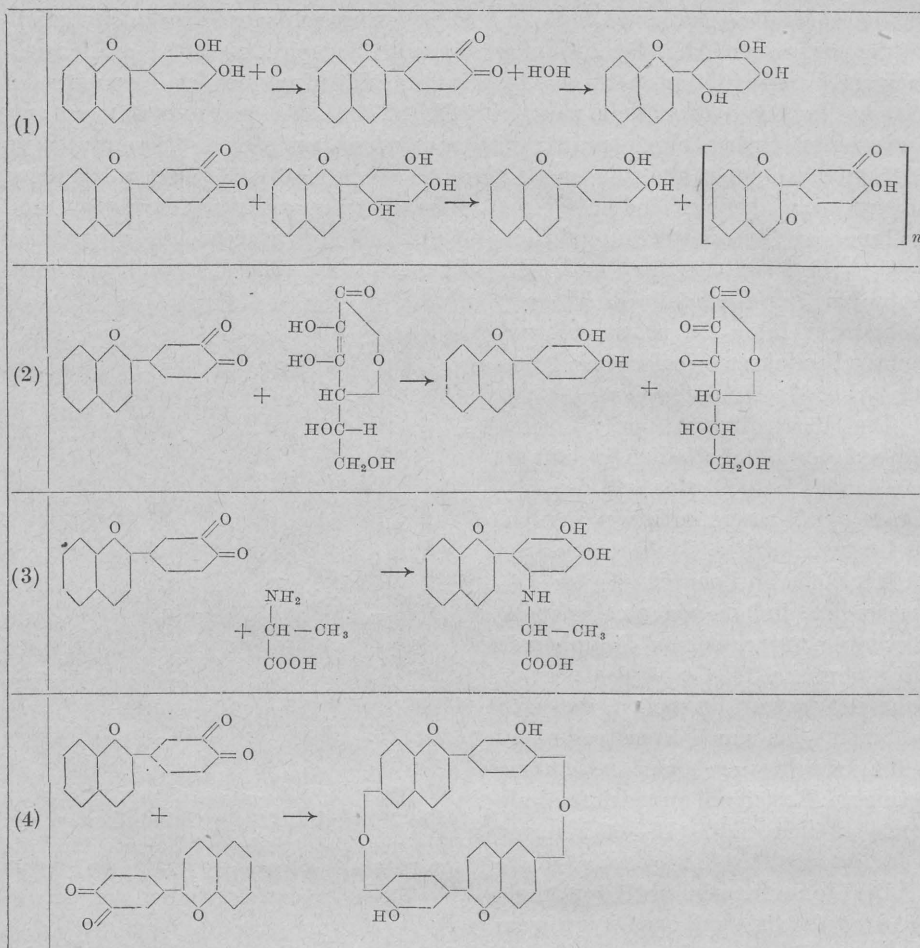
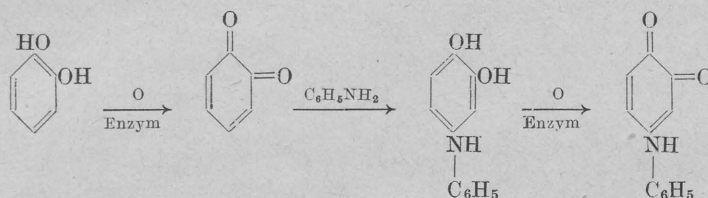


Abb. 29

Die von uns bereits diskutierte Chinonreduktion unter Aufnahme der Elemente des Wassers (s. Abb. 27), die am Beispiel des Teecatechins durch das Schema dargestellt werden kann, das in Abbildung 29, 1 angegeben ist, stellt einen dieser Fälle dar. Die Chinonreduktion auf Kosten einiger organischer Stoffe geht noch schneller vor sich. o-Chinone werden insbesondere bei Anwesenheit von Ascorbinsäure fast augenblicklich reduziert, indem sie Ascorbinsäure zu Dehydroverbindungen oxydieren (Abb. 29, 2). Diese Reaktion verläuft so vollständig und mit einer so großen Geschwindigkeit, daß wir zur Bestimmung der Aktivität der Polyphenoloxydase gerade von dieser Reaktion häufig Gebrauch machen, indem wir die Geschwindigkeit des Prozesses an dem Verschwinden der Ascorbinsäure messen, die zum Enzym-Polyphenol-System hinzugefügt wurde.

In Teeblättern ist eine ziemlich bedeutende Menge an Ascorbinsäure [65] enthalten; sie verschwindet aber bereits in der ersten Stunde der Fermentation fast vollständig, indem sie durch die Chinonformen der Catechine oxydiert wird. Gleichzeitig unterliegen die auf diesem Wege reduzierten Chinone wiederum der Einwirkung des oxydierenden Enzyms, und zwar solange im Medium noch Ascorbinsäure oder andere Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff vorhanden sind.

Der dritte Typ der Chinonreduktion ist von einer Anlagerung des oxydierenden Stoffes begleitet, d. h., er führt zur Bildung neuer Produkte. O-Chinone werden besonders nach Beobachtungen von *H. Jakson* [60], *H. Wagreich* und *J. M. Nelson* [62] und einigen anderen auf Kosten von Anilin reduziert, indem sie Mono- oder Di-anilophenole und bei einer wiederholten Oxydation Anilochinone bilden:



Ähnliche Erscheinungen finden auch während der Fermentation des Tees statt, wobei, wie *W. Popow* [66] zeigte, gewöhnlich Aminosäuren und Eiweiße (Abb. 29, 3) angelagert werden. Im ersten Falle entstehen lösliche, grell verfärbte Produkte, von denen einige über einen angenehmen Blumen- oder Obstduft verfügen. Im zweiten Falle werden die Teecatechine auf Kosten der freien Aminogruppen der Proteine reduziert und an den unlöslichen Teil des Blattes gebunden. Sie gehen daher für den Teekonsumenten verloren, da sie beim Teeaufbrühen nicht in den Extrakt übergehen.

Die Mitarbeiter der Teeindustrie sind schon längst über die Gerbstoffverluste während der Fermentation unterrichtet, verfügen aber bis jetzt über keine geeigneten Mittel, um dieser Erscheinung vorzubeugen. Es ist nur bekannt, daß die Gerbstoffverluste in der Lösung um so größer sind, je proteinreicher das fermentierte Material war.

Es ist gleichfalls bekannt, daß beim Dörren, dem die Teeblätter vor der Fermentation unterzogen werden, eine ziemlich bedeutende Ansammlung an freien Aminosäuren stattfindet, die durch eine teilweise Proteolyse hervorgerufen wird [67]. Hierdurch wird klar, einen wie wesentlichen Einfluß richtiges Dörren auf den weiteren Gang der Verarbeitung und die Güte des hergestellten Tees ausübt.

Die Reaktion zwischen o-Chinonen und Aminosäuren beschränkt sich übrigens in einigen Fällen nicht auf die Anlagerung nur eines Moleküls Aminosäure, wie das auf Abbildung 29, 3 gezeigt wurde, sondern kann auch zu weitergehenden Wechselbeziehungen führen.

Versuche von *E. M. Trautner* und *E. A. Roberts* [68] weisen insbesondere darauf hin, daß nach einer Reduktion der Oxygruppen durch Anlagerung eines

Moleküls Aminosäure an den Phenolring eine nochmalige Oxydation dieser Verbindung durch Polyphenoloxydase möglich ist. Das hierbei entstehende o-Chinon kann ein zweites Molekül Aminosäure in diesem Fall an einer der Oxygruppen anlagern, was zunächst zur Bildung von Chinonimin führt (Abb. 30, III).

Dieses verwandelt sich auf dem Wege einer Umgruppierung in Phenolimin (Abb. 30, IV) und weiterhin, nach Abspaltung der Ketosäure, in das entsprechende Phenolamin (Abb. 30, V). Das Phenolamin bildet schließlich unter Einwirkung von Wasser Ammoniak und das ursprüngliche Chinon (Abb. 30, II), das wieder in gleicher Weise ein zweites Molekül Aminosäure anlagern kann.

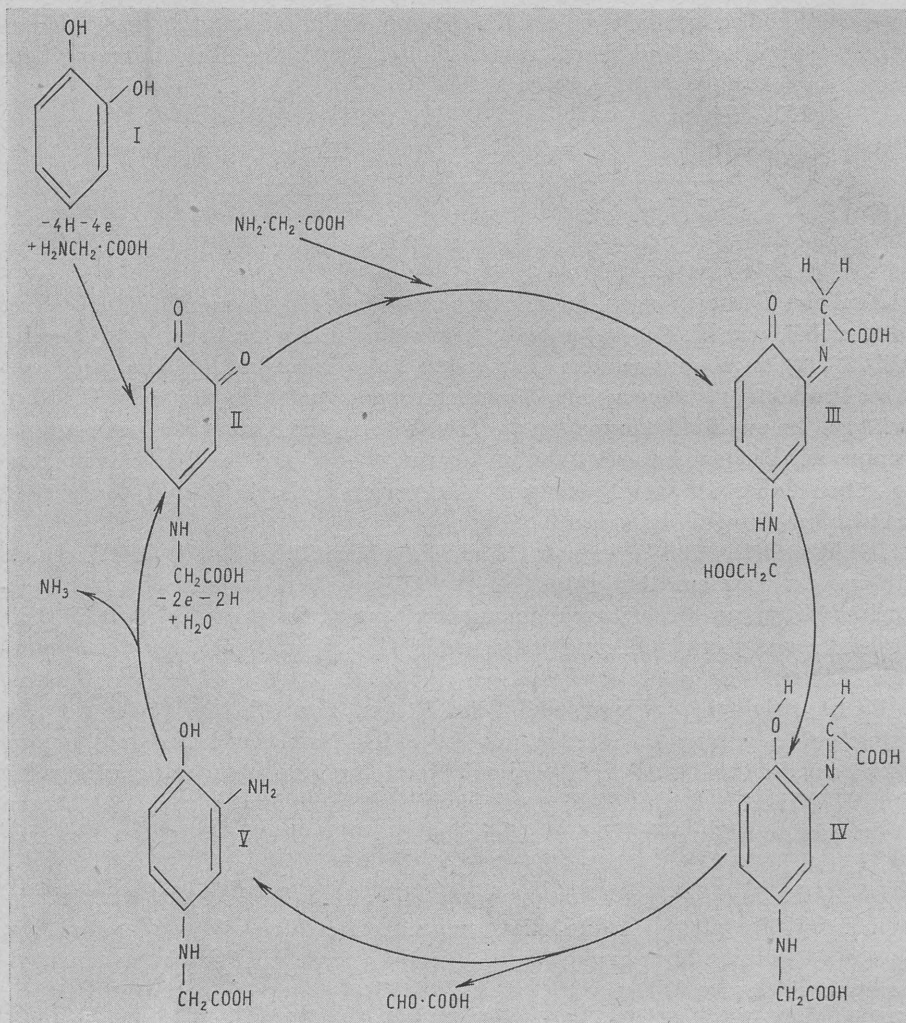
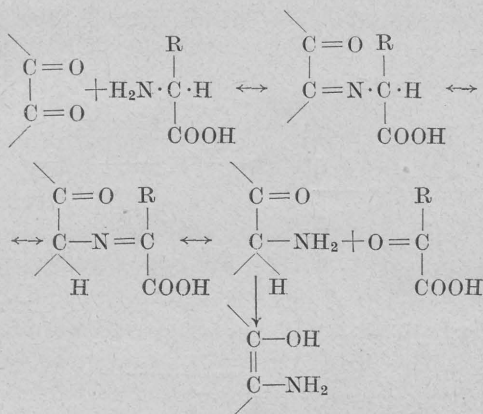
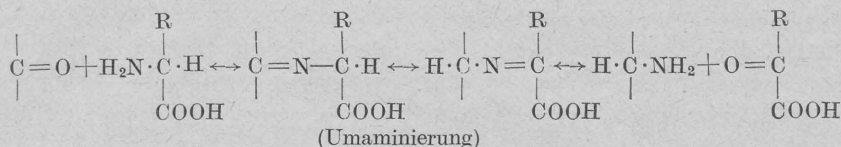


Abb. 30

Die Chinoniminbildung (Abb. 30, III) muß man hier als den Beginn eines Prozesses ansehen, der einer Umaminierung ähnlich ist [69], indem eine Keto-Gruppe des aromatischen Ringes die Rolle einer Ketosäure spielt. In Übereinstimmung hiermit verlaufen auch die weiteren Reaktionen im Zyklus bis zur Phenolaminbildung (Abb. 30, V) nach dem Typ einer Umaminierung.



(Oxydation der Aminosäuren durch Chinon)

Man muß jedoch hervorheben, daß die Oxydation der Aminosäuren nicht erstmalig von *E. M. Trautner* und *E. A. Roberts* [68], sondern von *A. Oparin* [70] beschrieben wurde, der schon 1927 die Oxydation der Aminosäuren durch Chlorgensäure eingehend studierte.

Was die Catechine des Teeblattes betrifft, so ist bei ihnen die Möglichkeit zur Oxydation von Aminosäuren nach dem beschriebenen Verfahren bis jetzt noch nicht unmittelbar erforscht. Die bei uns vorliegenden Beobachtungen zeigen jedoch, daß bei der Teefermentation merkliche Ammoniakmengen ausgeschieden werden, was gestattet, auch die Chinone der Teecatechine zu den Stoffen zu zählen, die nicht nur zur Angliederung, sondern auch zu einer tieferen Oxydation und Desaminierung der Aminosäuren befähigt sind.

Schließlich ist noch ein weiterer Weg zur Reduktion der Chinone möglich, und zwar durch den Wasserstoff der eigenen Moleküle. Dieser Prozeß findet im fermentierten Tee dann bevorzugt statt, wenn andere Reduktionsquellen bereits erschöpft sind und führt gewöhnlich zur Bildung von kondensierten, dunkelgefärbten Stoffen.

Der Bildungsprozeß von Melaninen aus Oxytyrosin, der von *H. S. Mason* [71] eingehend studiert wurde, kann als gutes Beispiel für die Selbstreduktion der o-Chinone dienen.

o-Chinon, das unter Enzymwirkung entstanden ist, wird, wie aus dem Schema zu ersehen ist (Abb. 31), mehrmals auf Kosten der eigenen Wasserstoffatome zu o-Phenol reduziert. Dabei erfolgt in der Alanin-Seitenkette ein Ringschluß, und es bildet sich durch Kondensation schon ohne Mitwirkung des Enzyms das Riesemolekül des Melanins.

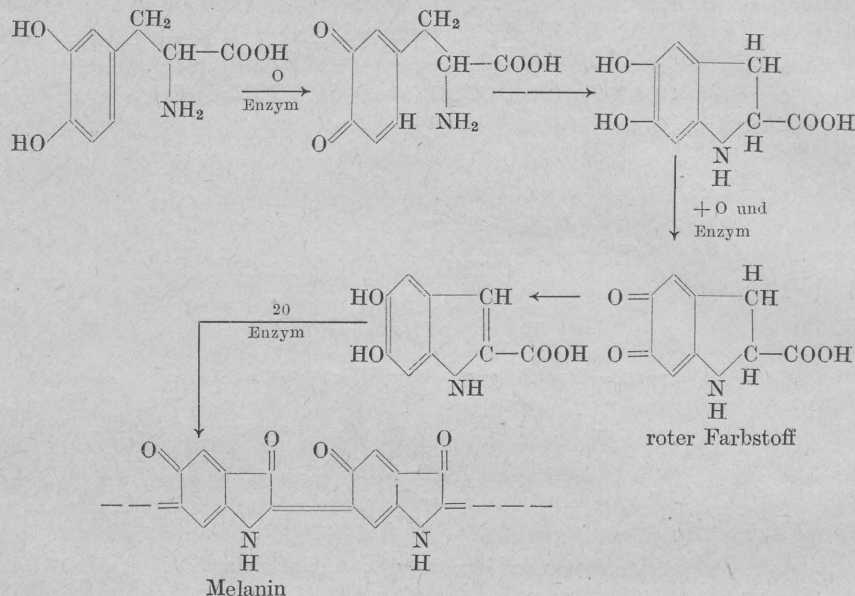


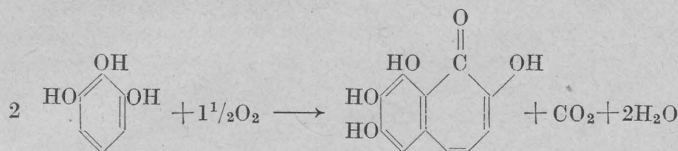
Abb. 31

Die Frage der Kondensation der Catechine wurde seinerzeit von *K. Freudenberg* [72] gestreift. Das von ihm vorgeschlagene Schema entbehrte einer experimentellen Grundlage und trug außerdem nicht dem Umstand Rechnung, daß die Kondensation der Catechine erst als Ergebnis ihrer Oxydation erfolgt.

Eine eingehendere Untersuchung der oxydativen Kondensation der Catechine wurde von uns in gemeinschaftlicher Arbeit mit *K. Dshemuchadse* und *M. Saprometow* [73] vorgenommen. Hierbei wurde festgestellt, daß das Molekulargewicht des Teegerbstoffs bei seiner Oxydation durch Polyphenoloxydase nicht auf ein Vielfaches, wie man das früher annahm, sondern nur auf das Zweifache (beispielsweise 360 auf 740) ansteigt. Gleichzeitig wurde gezeigt, daß die Kondensation der Catechine von einer Abnahme der Farbreaktion auf Oxygruppen begleitet ist. Das alles berechtigte uns, einige vorläufige Erwägungen über die Kondensation der Teecatechine (s. Abb. 29, 4) zu äußern, in denen wir von der Fähigkeit der Chinone ausgingen, auf Kosten des Wasserstoffs im eigenen Molekül [73] reduziert zu werden.

Bekannt ist jedoch, daß das Zusammenwirken der Chinone mit der erwähnten Kondensation bei weitem nicht erschöpft ist, weil nämlich bei der Oxydation

einzelner Catechine durch Polyphenoloxydase nicht nur eine O_2 -Absorption, sondern auch eine CO_2 -Ausscheidung stattfindet. Eine eingehende Untersuchung dieser Frage, die in unserem Laboratorium von *M. Saprometow* vorgenommen wurde, zeigte, daß die CO_2 -Ausscheidung gewöhnlich etwas später als die O_2 -Aufnahme beginnt, was auf den Charakter der entsprechenden Erscheinung hinweist. Die CO_2 -Bildung bei der Catechinoxidation zeugt von überaus tiefgehenden Veränderungen, die vom Aufreißen eines oder mehrerer Phenolkerne in ihren Molekülen begleitet ist. Die bekannte Oxydationsreaktion des Pyrogallols durch Peroxydase, in deren Verlauf das Zerspringen des Pyrogallolringes, CO_2 -Ausscheidung und schließlich die Bildung eines Kondensationsproduktes, des Purpurgallins, stattfinden, kann als Beispiel für solche Umwandlungen dienen.



Bei einer fermentativen Oxydation kann, wie gezeigt wurde, ein Zerspringen des Pyrogallol-, Phloroglucin- und, im Falle einer Oxydation des Gallusäthers der Catechine, des Gallussäurerings erfolgen. Die Natur der Endprodukte, die infolge der erwähnten Umwandlungen entstehen, bleibt vorläufig noch ungeklärt.

Die gemeinsame Oxydation von zwei oder mehreren verschiedenen Catechinen durch Teepolyphenoloxydase führt zu einer bedeutend größeren Ausscheidung von Kohlensäure, was von einer gegenseitigen Einwirkung zwischen zwei oxydierenden Catechinen oder vielmehr zwischen ihren Chinonen zeugt. Diese Beeinflussung äußert sich besonders stark zwischen Catechinen mit verschiedenen gerichteten Oxygruppen (1, 2- und 1, 2, 3-), deren Chinone sich im Oxydations-Reduktionspotential (s. Abb. 32) wesentlich voneinander unterscheiden.

Die Oxydation des Teegerbstoffs, der eine Mischung zahlreicher Catechine darstellt, ist von einer besonders hohen CO_2 -Ausscheidung begleitet. Nach Berechnungen, die von *T. A. Schubert* [74] bei der Fermentation von 200 kg Teeblättern durchgeführt wurden, werden beispielsweise infolge einer Tanninoxidation etwa 60 l CO_2 ausgeschieden. Der Teegerbstoff stellt somit ein stark ausgeglichenes Oxydations-Reduktions-System dar, in dem die enzymatische Reaktion (die durch die O_2 -Absorption charakterisiert ist) eine große Zahl von sekundären, nichtenzymatischen Reaktionen (die durch eine CO_2 -Ausscheidung charakterisiert sind) zur Folge hat.

Obwohl die Teefermentation nur unter Mitwirkung eines einzigen Oxydationsfermentes stattfindet (wir gingen hier auf die Peroxydase nicht ein, deren Einwirkung überaus gering und einförmig ist), spielt sich am Rande dieser Reaktion, die durch Polyphenoloxydase hervorgerufen wird, oder vielmehr um die Chinone, die infolge ihrer Wirkung entstehen, eine ganze Reihe von sekundären Umwandlungen von nichtenzymatischem Charakter ab. Infolgedessen erweist sich

eine große Menge anderer Stoffe als in den Oxydationsprozeß der Polyphenole einbezogen, der eng spezialisiert ist. Das führt auch in seiner Gesamtheit zu dem komplizierten Prozeß, den wir als Teefermentation bezeichnen.

Dieses Beispiel gestattet zugleich anzunehmen, daß die Rolle der Polyphenole und der Catechine im Stoffwechsel der Pflanze durch die Fähigkeit ihrer Chinone bestimmt wird, viele andere Stoffe zu oxydieren, wodurch der Kreis der oxydativen Umsetzungsmöglichkeiten, die mit der Wirkung des einen oder anderen spezialisierten Fermentes zusammenhängen, bedeutend erweitert wird.

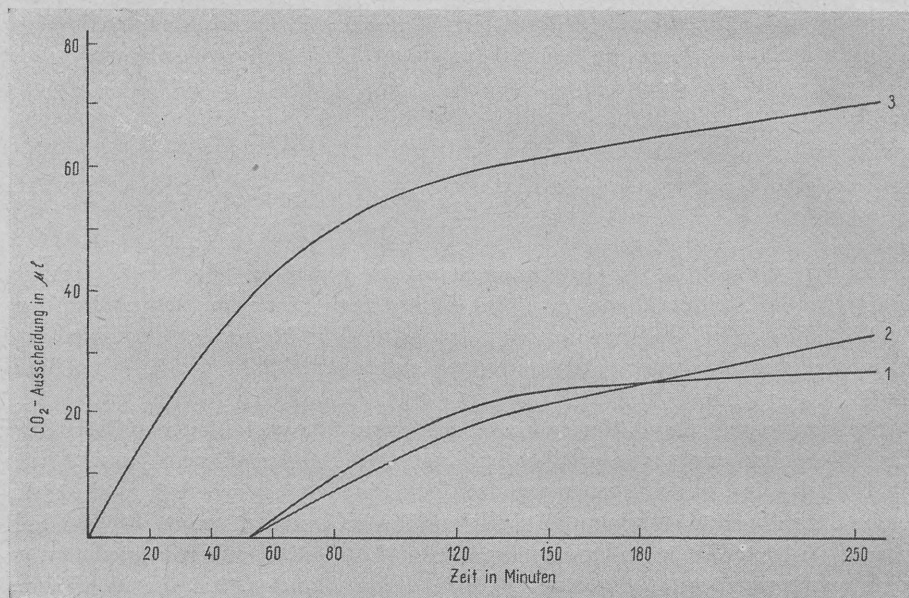


Abb. 32. CO₂-Ausscheidung bei einer Oxydation von äquimolaren Mengen an l-Epicatechin (1), l-Epigallocatechin (2) und ihrem Gemisch (3) durch Polyphenoloxydase des Teeblattes

Hiermit hätte man die Beschreibung des Fermentationsprozesses abschließen können, wenn nicht noch eine Fraktion in der Zusammensetzung des Teegerbstoffs vorkommen würde, die sich durch die Fähigkeit auszeichnet, an der Luft leicht zu oxydieren [75]. Das Teetanninpräparat, das aus dem grünen Blatt extrahiert wurde, stellt ein fast farbloses amorphes Pulver dar, das ohne merkliche Veränderungen einige Monate lang an der Luft lagern kann. Wenn man dieses Präparat mit Äther behandelt, so geht der größte Teil des Gerbstoffs (bis 85%) in Lösung, aus der er in Form eines farblosen und ebenso haltbaren Pulvers wieder erhalten werden kann. Dieser Teil stellt ein Gemisch derjenigen Catechine dar, deren Struktur mit Hilfe der Verteilungschromatographie [18] gut geklärt ist. Was aber den ätherunlöslichen Rest betrifft, so wird er nach

Abtrennung der ersten Fraktion fast augenblicklich an der Luft oxydiert und verwandelt sich in eine dunkle, schmierige Masse. Die Zusammensetzung dieses autoxydablen Teiles ist vorläufig unbekannt.

Der Gerbstoff des Teeblattes besteht somit aus einer Mischung von Stoffen, die gegenüber Sauerstoff stabil oder labil sind, wobei die stabilen Körper eine schützende (Antioxydations-) Wirkung auf die labilen ausüben. Das kann durch die Abbildung 33 veranschaulicht werden, auf der die Geschwindigkeit der Autoxydation in der wäßrigen Lösung des Gesamtgerbstoffpräparates (3), der Mischung der Catechine, die in Äther löslich sind (2), und des ätherunlöslichen Restes (1) dargestellt ist.

Die Polyphenoloxydasewirkung ist während der Fermentation vor allem auf eine Oxydation der Catechine gerichtet, die den resistenten, in Äther unlöslichen Teil bilden. Die Antioxydationswirkung, die von dieser Fraktion auf den zweiten Teil ausgeübt wird, nimmt daher allmählich ab. Schließlich muß auch der Zustand eintreten, daß der autoxydable Teil des Teegerbstoffs durch den Sauerstoff der Luft schnell oxydiert wird. Hiermit schließt der Fermentationsprozeß ab.

In gleicher Weise, wie die Fermentation in biochemischer Hinsicht erforscht wurde, wurden auch die anderen Fertigungsprozesse, das Dörren, Rollen, Trocknen und Lagern des fertigen Tees untersucht. Das alles ermöglichte den sowjetischen Gelehrten, Verfahren für eine biochemische Kontrolle der Teeherstellung auszuarbeiten und sie in den Teefabriken weitgehend einzuführen [76 bis 78]. Wie die langjährige Praxis zeigte, führt die Anwendung der biochemischen Kontrolle bei der Herstellung von schwarzem Tee zu einer sehr exakten und gut organisierten Fabrikation. Außerdem wird die Qualität der erzeugten Waren bedeutend verbessert, was in einer Produktionssteigerung an Sorten erster und bester Qualität und in einem verhältnismäßigen Zurückgehen der Herstellung der zweiten Qualität zum Ausdruck kommt.

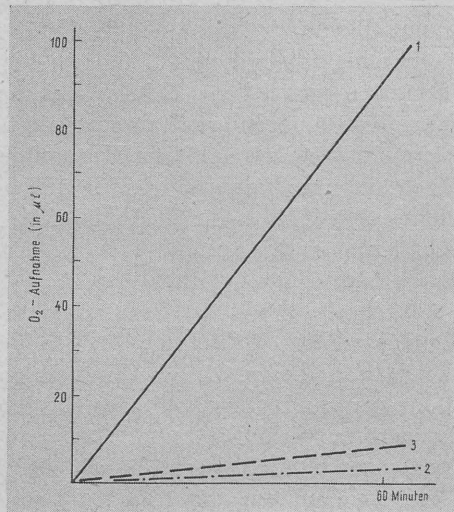


Abb. 33. Autoxydation verschiedener Fraktionen des Teegerbstoffs in einer wäßrigen Lösung

1 — in Äther unlöslicher Rest, 2 — in Äther löslicher Teil, 3 — das Gesamtgerbstoffpräparat (nach M. Bokutschawa [58])

SCHLUSSWORT

Viele Unzulänglichkeiten und Lücken, die in unserem Wissen noch bestehen, sind uns Mitarbeitern auf dem Gebiet der Biochemie der Teeherstellung gut bekannt. Wenn wir jedoch den jetzigen Stand unseres Wissens mit den Kenntnissen vergleichen, die wir vor 17 Jahren besaßen, so sehen wir, daß die sowjetischen Gelehrten wesentliche Erfolge erzielten. Die sowjetische Teeindustrie verfügt jetzt über eine genügend ausgearbeitete theoretische Grundlage. Indem sie sich hierauf stützt, kann sie den Weg weiterer Vervollkommnung mutig weitergehen. Nach unserer Meinung wurden gleichzeitig mit diesen Untersuchungen auch einige neue Seiten für das zukünftige Kapitel der allgemeinen Biochemie geschaffen, das wir hier unter Vorbehalt als Biochemie der Stoffe der aromatischen Reihe bezeichnen wollen.

Es versteht sich, daß in den verflossenen 17 Jahren auch im Ausland gewisse Erfolge auf dem Gebiet der Biochemie des Tees erzielt wurden. Einige Arbeiten, die dort in diesem Zeitabschnitt erschienen, sind in ihrem Tatsachenmaterial interessant und in methodischer Hinsicht von Bedeutung. In den kapitalistischen Ländern entwickelt sich die Wissenschaft jedoch ohne straffe Planung und vielfach sogar ohne Gesetzmäßigkeit. Die Untersuchungen über die Biochemie des Tees verschmolzen daher im Ausland auch nicht zu einer einheitlichen Lehre, sondern sie blieben eine vielfältige Sammlung von lückenhaften und einander widersprechenden Arbeiten.

Unsere Teeindustrie braucht wissenschaftliches Gedankengut und theoretische Grundlagen nicht mehr aus dem Ausland zu übernehmen. Als bester Beweis hierfür dient die Tatsache, daß die Übersetzungen der Werke von *G. Neville* [4], *G. Moppet* [5] und anderen Verfassern von den sowjetischen Studenten, Technologen und wissenschaftlichen Mitarbeitern nicht mehr benutzt werden. Sie sind durch die moderne und bedeutend gründlichere sowjetische wissenschaftliche Fachliteratur und durch Lehrbücher über Tee ersetzt worden, die auf den Erfahrungen der eigenen Teeindustrie aufgebaut sind. Namen ausländischer Fachleute, wie z. B. *Barber* und andere, die einst unsere Teeanbaubezirke besuchten und damals vielen als Autoritäten erschienen, werden von den Mitarbeitern der sowjetischen Teeindustrie nur noch selten erwähnt. Für sie ist die Teewissenschaft mit den Namen der sowjetischen Gelehrten und vor allem mit dem Namen des Akademiemitgliedes *Alexej Nikolajewitsch Bach*, dem Begründer dieser Untersuchungen in der Sowjetunion, unzertrennlich verbunden.

LITERATURÜBERSICHT

1. *Kolokolow, W. W.*, K woprossu o tschaje russkich plantazi (Zur Frage des Tees aus russischen Plantagen). Moskau, 1906.
2. *Prostosserdow, N. N.*, Kultura i obrabotka tschaja w Sakawkaisje (Teekultur und Teebehandlung in Transkaukasien). Petrograd, 1917.
3. *Frost, W.*, und *Jelowski, W.*, Issledowanje torgowych i fabritsch nych tschajew (Teeuntersuchungen der Handels- und Fabrikwaren). Leningrad, 1926.
4. *Neville, G.*, Technologija tschaja (Die Technologie des Tees). Tiflis, 1928.
5. *Moppet, G.*, Proiswodstwo tschaja (Die Teefabrikation). Tiflis, 1930.
6. *Dshemuchadse, K. M.*, Die Gerbstoffe und die Qualität des Teerohstoffes. Biochimija tschainogo proiswodstwa (Die Biochemie der Teefabrikation) **6**, 39 (1950).
7. *Bokutschawa, M. A.*, und *Popow, W. R.*, Die quantitative Bestimmung des in Wasser unlöslichen Tannins. Biochimija tschainogo proiswodstwa (Die Biochemie der Teefabrikation) **5**, 32 (1946).
8. *Kursanow, A. L.*, Die Umwandlung verschiedener Formen der Gerbstoffe bei der Verarbeitung des Teeblattes. Biochimija (Die Biochemie) **8**, 188 (1943). Siehe desgl. Biochimija tschainogo proiswodstwa (Die Biochemie der Teefabrikation) **5**, 101 (1946).
9. *Krjukowa, N. N.*, Die altersmäßigen Veränderungen der Gerbstoffe in der Teepflanze. Biochimija tschainogo proiswodstwa (Die Biochemie der Teefabrikation) **5**, 41 (1946).
10. *Kursanow, A. L.*, und *Browtschenko, M. I.*, Die Gerbstoffe der verschiedenen Organe der Teepflanze. Biochimija tschainogo proiswodstwa (Die Biochemie der Teefabrikation) **6**, 53 (1950).
11. *Bachtadse, K. H.*, Selekcija i semenowodstwo tschaja (Selektion und Saatzucht des Tees). Moskau, 1948.
12. *Tsujimura, M.*, On Tea Catechin Isolated from Green Tea. Scient Papers of the Inst. Phys. a. Chem. Res. (Tokyo) **10**, 253 (1929); Isolation of Tea Tannin in Crystalline State from Green Tea. Ebenda **26**, 186 (1935).
13. *Kursanow, A. L.*, Die quantitative Phloroglucinbestimmung in Pflanzen. Biochimija (Die Biochemie) **6**, 128 (1941).
14. *Kursanow, A. L.*, und *Saprometow, M. N.*, Die quantitative Bestimmung der vicinalen (1, 2, 3-) und der ortho-ständigen (1, 2-) Hydroxyle in Polyphenolen und Gerbstoffen. Biochimija (Die Biochemie) **14**, 467 (1949).
15. *Kursanow, A. L.* und *Dshemuchadse, K. M.*, Die Gallussäure in der Zusammensetzung des Teegerbstoffs. Biochimija (Die Biochemie) **13**, 61 (1948).
16. *Saprometow, M. N.*, Die Phenolhydroxyle des Teegerbstoffs und ihre Rolle bei den oxydativen Umwandlungen. Biochimija tschainogo proiswodstwa (Die Biochemie der Teefabrikation) **6**, 110 (1950).
17. *Zwet, M. S.*, Chromatografitscheski adsorbzionny analis (Die chromatographische Adsorptionsanalyse). Moskau-Leningrad, 1946.
18. *Saprometow, M. N.*, Die chromatographische Trennung des Teegerbstoffs. Biochimija (Die Biochemie) **17**, Nr. 1 (1952).
19. *Bradfield, A.*, und *Penney, M.*, The Catechins of Green Tea. Part II. J. Chem. Soc. 1948, 2249.

20. *Deuss, J.*, Sur la présence de la quercitrine dans la feuille de *camellia theifera*. Rec. trav. chim. Pays-Bas **42**, 623 (1923).
21. *Kursanow, A. L., Bukin, W. N., Powolozkaja, K. L., und Saprometow M. N.* Die biologische Wirkung des Teegerbstoffs. Biochimija (Die Biochemie) **15**, 337 (1950). Siehe desgl. Biochimija tschainogo proiswodstwa (Die Biochemie der Tee-fabrikation) **6**, 170 (1950).
22. *Lavollay, J.*, L'autoxydation des diphenols en particulier de l'adrénaline. II. Structure et rôle fonctionnelle de la vitamine P. Paris, 1943, S. 138 und andere.
23. *Beiler, J. M., und Martin, G. J.*, Inhibitory Action of Vitamin P Compounds on Hyaluronidase. J. Biol. Chem. **171**, 507 (1927).
24. *Martin, G. J., Graff, M., Brendel, R., und Beiler, J. M.*, Effect of Vitamin P Compounds on the Action of Histidine Decarboxylase. Arch. Biochem. **21**, 177 (1949).
25. *Jegorow, I. A.*, Über die Vitamine der B-Gruppe im Tee. Biochimija tschainogo proiswodstwa (Die Biochemie der Teefabrikation) **6**, 181 (1950).
26. *Bradford, E., und Hughes, E.*, The Riboflavin Content of Tea and Some Results for the Pantothenic Acid Content. Analyst **70**, 2 (1945).
27. *Kursanow, A. L., und Browtschenko, M. I.*, Die Gerbstoffe verschiedener Organe der Teepflanze. Biochimija tschainogo proiswodstwa (Die Biochemie der Tee-fabrikation) **6**, 53 (1950).
28. *Gogia, W. T.*, Die Bildung von Gerbstoffen und die Dynamik der Oxydations-fermente beim Keimen der Teesamen. Biochimija tschainogo proiswodstwa (Die Biochemie der Teefabrikation) **6**, 70 (1950).
29. *Grocheintz, J. M., und Fischer, H. O. L.*, Synthesis of 6-Nitrodesoxy-d-glucose and 6-Nitro-6-desoxy-l-idose. Cyclization of 6-Nitro-desoxy-aldoheoses to Nitro-desoxy-inositols. J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1476 und 1479 (1948).
30. *Posternak, Th.*, Préparation et oxydation biochimique du d-viburnitol. Helv. Chim. Acta **33**, 159 (1950).
31. *Posternak, Th.*, L'inosose — un cyclose dérivé de la mésoinosite. Helv. Chim. Acta **19**, 1333 (1936).
32. *Krjukowa, N. N.*, Der Inosit in Teeblättern. Biochimija (Die Biochemie) **12**, 516 (1947).
33. *Kursanow, A. L., Worobjowa, M. W., und Wyskrebenzewa, E. I.*, Der m-Inosit in Teeblättern und die Wege seiner Entstehung. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Berichte der Akademie der Wissenschaften der Sowjetunion) **68**, 737 (1949).
34. *Kursanow, A. L., Krjukowa, N. N., und Wyskrebenzewa, E. I.*, Der Inosit als Zwischenprodukt der Zuckerumwandlung. Biochimija (Die Biochemie) **13**, 530 (1948).
35. *Kursanow, A. L., Wyskrebenzewa, E. I., und Worobjowa, M. W.*, Die Mitwirkung des m-Inosit beim Kohlenhydrat-Phenol-Umsatz des Teeblattes. Dokl. Akad. Nauk SSSR (Berichte der Akademie der Wissenschaften der Sowjetunion) **68**, 893 (1949).
36. *Nisharadse, A. N.*, Die Rolle der Phosphorverbindungen im Stoffwechsel des Teeblattes. Biochimija tschainogo proiswodstwa (Die Biochemie der Teefabri-kation) **5**, 67 (1940).
37. *Kursanow, A. L., und Krjukowa, N. N.*, Die Synthese der Polyphenole in Tee-blättern. Biochimija tschainogo proiswodstwa (Die Biochemie der Teefabrikation) **6**, 7 (1950).
38. *Saprometow, M. N.*, Die Mitwirkung der vicinalen Hydroxyle (1, 2, 3-) bei Gerbstoffumwandlungen in der Teepflanze. Biochimija (Die Biochemie) **15**, 137 (1950).
39. *Kursanow, A. L.*, Die Gerbstoffe des Teeblattes im Zusammenhang mit dem Problem der Qualitätssteigerung des Tees. Isw. Akad. Nauk SSSR, ser. biol. (Nachrichtenblatt der Akademie der Wissenschaften der UdSSR) **2**, 44 (1951).

40. Schulz, E., Über Reservestoffe in immergrünen Blättern unter besonderer Berücksichtigung des Gerbstoffes. *Flora* **1888**, 5.
41. Büsgen, M., Beobachtungen über das Verhalten des Gerbstoffes in den Pflanzen. *Jenaische Ztschr. f. Naturwissenschaften* **24** (N. F. 17), 13 (1889).
42. Shaw, W., Theotannin. Madras, 1932.
43. Taussan, W. O., Über die bakterielle Oxydation des Rohöls. *Neft. chosjaistwo* (Die Rohölwirtschaft) **14**, 220 (1928).
44. Taussan, W. O., Die Hauptgrundlagen der Bioenergetik der Pflanzen. *Isd. Akad. Nauk SSSR* (Mitteilungsblatt der Akademie der Wissenschaften der Sowjetunion). Moskau-Leningrad, 1950.
45. Evans, W. C., Oxidation of Phenol and Benzoic Acid by Some Soil Bacteria. *Biochem. J.* **41**, 373 (1947).
46. Parr, W. H., Evans, R. A., und Evans, W. C., The Mechanism of the Bacterial Oxydation of Certain Aromatic Compounds, Together with the Preparation and Properties of a Cell-Free Enzyme System which Accomplishes Ring Cleavage. *Biochem. J.* **45**, XXIX, (1949).
47. Oparin, A. I., Die biochemische Theorie der Teefabrikation. *Biochimija tschainogo proiswodstwa* (Die Biochemie der Teefabrikation) **1**, 6 (1935).
48. Kursanow, A. L., Die Teefermentation. *Biochimija tschainogo proiswodstwa* (Die Biochemie der Teefabrikation) **5**, 7 (1946).
49. Roberts, E. A. H., The Chemistry of Tea-Fermentation. *Adv. in Enzymol.* **2**, 113 (1942).
50. Kursanow, A. L., und Krjukowa, N. N., Die altersmäßigen Veränderungen der Gerbstoffe in den Pflanzen. *Biochimija* (Die Biochemie) **6**, 326 (1941).
51. Kursanow, A. L., und Krjukowa, N. N., Die Atmung und Fermentation der Teeblätter. *Biochimija* (Die Biochemie) **12**, 69 (1947).
52. Manskaja, S. M., Die Peroxydase des Teeblattes. *Biochimija tschainogo proiswodstwa* (Die Biochemie der Teefabrikation) **1**, 96 (1935).
53. Bokutschawa, M. A., Die neue Bestimmungsmethode für Peroxydase bei Anwesenheit von Polyphenoloxydase und Katalase. *Biochimija* (Die Biochemie) **13**, 360 (1948).
54. Tatarskaja, R. I., Die Oxydase des Teeblattes. *Tr. po prikladn. botan. genet. i selekzii* (Arbeiten über angewandte Botanik, Genetik und Selektion) Ser. 3, Nr. 14, 135 (1936).
55. Bokutschawa, M. A., und Schubert, T. A., Die Hauptgrundsätze des Studiums der Oxydationsfermente des Tees. *Biochimija tschainogo proiswodstwa* (Die Biochemie der Teefabrikation) **6**, 90 (1950).
56. Deb, S., und Roberts, E. A. H., The Respiration and Anaerobic Fermentation of Tea Leaf and Their Relationship to Tea. *Biochem. J.* **34**, 1507 (1940).
57. Oparin, A. I., und Schubert, T. A., Über Oxydationssysteme der Atmung des Teeblattes. *Biochimija tschainogo proiswodstwa* (Die Biochemie der Teefabrikation) **6**, 82 (1950).
58. Bokutschawa, M. A., Die Verwandlung der Gerbstoffe unter der Einwirkung der Polyphenoloxydase. *Biochimija tschainogo proiswodstwa* (Die Biochemie der Teefabrikation) **6**, 100 (1950).
59. Wagreich, H., und Nelson, J. M., On the Oxidation Product of Catechol when Oxidized by Means of Tyrosinase. *J. Biol. Chem.* **115**, 459 (1936).
60. Jakson, H., The Oxidation of Catechol and 1:2:4-Trihydroxibenzene by Polyphenol Oxidase. *Biochem. J.* **33**, 1452 (1939).
61. Wright, Ch. I., und Mason, H. S., The Oxidation of Catechol by Tyrosinase. *J. Biol. Chem.* **165**, 45 (1946).
62. Wagreich, H., und Nelson, J. M., On the Mechanism of the Catechol Tyrosinase Reaction. *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 1545 (1938).

63. *Dawson, Ch., und Nelson, J. M.*, The Influence of Catechol on the Stability of o-Benzoquinone in Aqueous Solutions. *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 250 (1938).
64. *Mason, H. S.*, Mechanism of the Oxydation of Catechol by Tyrosinase. *J. Biol. Chem.* **181**, 803 (1949).
65. *Goljanizki, I. A., und Brjuschkowa, K. A.*, Über das Vitamin C (l-Ascorbinsäure) im Tee. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* (Berichte der Akademie der Wissenschaften der UdSSR) **4**, (13) Nr. 8 (1936).
66. *Popow, W. R.*, Die wiederholten Oxydationsprozesse bei der Fermentation des Tees. *Biochimija tschainogo proiswodstwa* (Die Biochemie der Teefabrikation) **6**, 124 (1950).
67. *Kursanow, A. L.*, Das Dörren als biochemische Vorbereitung des Teeblattes für die Fermentation. *Biochimija tschainogo proiswodstwa* (Die Biochemie der Teefabrikation) **1**, 32 (1935).
68. *Trautner, E. M., und Roberts, E. A. H.*, The Chemical Mechanism of the Oxidative Deamination of Amino Acids by Catechol and Polyphenolase. *Austral. J. Sci. Res., ser. B*, **3**, 356 (1950).
69. *Braunshtein, A. Je., und Krizman, M. G.*, Die Aminosäurebildung auf dem Wege einer intermolekularen Überführung der Aminogruppen. I. Verwandlungen der l-(+)-Glutaminsäure im Muskelgewebe. II. Die Gleichgewichtsreaktion zwischen l-(+)-Glutaminsäure und Brenztraubensäure, entsprechend l-(+)-Alanin und α -Ketoglutarsäure. *Biochimija* (Die Biochemie) **2**, 242, 859 (1937).
70. *Oparin, A. I.*, Zur Kenntnis der Oxydationsvorgänge in der lebenden Zelle. *Biochem. Ztschr.* **182**, 155 (1927).
71. *Mason, H. S.*, The Chemistry of Melanin. III. Mechanism of the Oxidation of Dihydrophenylalanine by Tyrosinase. *J. Biol. Chem.* **172**, 83 (1948).
72. *Freudenberg, K.*; zitiert nach R. Maitland, The Constitution of Tannin Including of Tea and Coffee. *Analyst* **61**, 288 (1936).
73. *Kursanow, A. L., Dshemuchadse, K. M., und Saprometrow, M. N.*, Die Kondensation der Catechine des Teeblattes bei der Oxydation. *Biochimija* (Die Biochemie) **12**, 421 (1947).
74. *Schubert, T. A.*, Das Phenolasesystem, seine Rolle bei der Atmung und Fermentation des Tees. Autoreferat kandidatskoi dissertazii. (Autorreferat der wissenschaftlichen Kandidatenschrift). Moskau, 1951, S. 16.
75. *Bokutschawa, M. A.*, Über die Natur und Bedeutung der Gerbstoffe des Teeblattes. *Biochimija tschainogo proiswodstwa* (Die Biochemie der Teefabrikation) **6**, 20 (1950).
76. *Oparin, A. L.*, Die Ergebnisse der Anwendung einer biochemischen Kontrolle bei der Teefabrikation in den Jahren 1937 bis 1938. *Biochimija tschainogo proiswodstwa* (Die Biochemie der Teefabrikation) **4**, 7 (1940).
77. *Kursanow, A. L.*, Die biochemische Kontrolle der Teefabrikation. *Isw. Akad. Nauk SSSR. ser. biol.* (Mitteilungen der Akademie der Wissenschaften der UdSSR) Nr. 1 (1939), S. 71.
78. *Dshemuchadse, K. M.*, Die Ergebnisse der biochemischen Kontrolle der Teefabrikation. *Biochimija tschainogo proiswodstwa* (Die Biochemie der Teefabrikation) **5**, 116 (1947); Die biochemische Kontrolle und die Teequalität. *Ebenda* **6**, 135 (1950).